

## ハロゲン化銀写真感光材料

### 発明の分野

本発明はハロゲン化銀写真感光材料、好ましくはハロゲン化銀カラー写真感光材料、その処理方法、及び画像形成方法に関するものである。さらに詳しくは、高感度で、写真処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステインの発生（以下、残色と称する）を低減しうる写真感光材料、その処理方法、及び画像形成方法に関する。

### 発明の背景

従来から、ハロゲン化銀写真感光材料（以後、「感光材料」ということもある。）の高感度化のために多大な努力がなされてきた。ハロゲン化銀写真乳剤においては、ハロゲン化銀粒子表面に吸着した増感色素が感光材料に入射した光を吸収し、その光エネルギーをハロゲン化銀粒子に伝達することによって感光性が得られる。したがって、ハロゲン化銀の分光増感においては、ハロゲン化銀粒子単位粒子表面積あたりの光吸収率を増加させることによってハロゲン化銀へ伝達される光エネルギーを増大させることができ、分光感度の高感度化が達成され则认为られる。ハロゲン化銀粒子表面の光吸収率を向上させるためには、単位粒子表面積あたりの分光増感色素の吸着量を増加させればよい。

しかし、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着量には限界があり、単層飽和吸着（すなわち一層吸着）より多くの色素発色団を吸着させるのは困難である。従って、分光増感領域における個々のハロゲン化銀粒子の入射光量子の吸収率は未だ満足できるものでないのが現状である。

これらの点を解決する方法として増感色素を一層吸着より多く吸着させる多くの提案がなされてきた。例えば、特開2002-23294号の従来技術の説明においてこれらの先行技術文献・特許が記載されているが、特に、近年、特定のカチオン性の色素とアニオン性の色素の組合せによる多層吸着による高感度化が試みられている。（例えば、特開平10-239789号公報、特開平10-171058号公報、及び欧州特許第0985965A号明細書参照）しかし、こ

これらの方法は増感色素の残色を増加させる傾向にあった。

一方、デジタルカメラやカラープリンターの目覚しい進歩の中でハロゲン化銀写真感光材料（特にハロゲン化銀カラー写真感光材料）の処理においては、高品質の画像を速やかに顧客に提供することが望まれている。しかし従来の処理方法の単なる時間短縮では感光材料中の増感色素が十分洗い出される前に処理が終了することになるため、カラープリントの白地部分において残留した多量の増感色素（残色）により画像が着色され鑑賞に耐え難くなるという問題があった。またカラーネガフィルムにおいても最小濃度部の濃度が増加するため、カラーバランスが崩れ適正なプリントが提供できない事態を生じた。

さらに近年、高感度な撮影用感光材料において重要な基本技術である平板状ハロゲン化銀粒子、特に高アスペクト比平板状ハロゲン化銀粒子（以下平板状粒子と呼ぶ）を用いると、その写真特性として、体積に対する表面積の比率が大きく、単位体積あたり用いる増感色素量を多くできる。そのことにより、感度及び感度－粒状比の向上という効果をもたらし、より高い色増感感度を得る事ができる（例えば、米国特許第5, 494, 789号明細書参照）。ここで言うアスペクト比とは、平板状粒子の厚さに対する直径の比率で示される。さらに平板状粒子の直径とは乳剤を顕微鏡または電子顕微鏡で観察した時、粒子投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものである。また厚みは平板状粒子を構成する二つの平行な面の距離で示される。

しかし、平板状粒子を用いると、処理後の感光材料に残留する増感色素量が増加し、処理条件によっては、残留増感色素量の増加は無視できなくなり、カラーネガフィルムの最小濃度部の濃度増加やカラーリバーサルフィルムのハイライト部が着色する現象を生じている。

また、高感度化のためにはハロゲン化銀乳剤をセレン増感することも有用であり、多くのセレン化合物が知られている（例えば、特開平4-109240号公報参照）が、これらにおいても残留増感色素による問題が生じていた。

増感色素に起因する残色を除去する方法の一例としてピストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物を用いる方法が開示されており、この方法はカラー写真感光材料の処理において広く用いられてきた（例えば、リサーチディスク

ロージャー（Reserch Disclosure、以下RDと略す）20733号参照）。また、溶解性に優れかつ時間短縮を短縮した処理でも残色を低減できるビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物が開示されている（例えば、特開平6-329936号公報参照）。

このように、残色を低減する方法として、以上に示したように処理液に特定の化合物を添加する方法が知られている。しかし、色素発色団が多層吸着したハロゲン化銀写真感光材料を、このような処理液で処理した例は知られていなかった。

また、一般にビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物は、現像液に添加され使用されることにより残色低減効果が発揮されているが、定着液に添加した場合は定着液成分の存在下で劣化するため性能を安定に維持することが困難であった。

また、本来ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物は蛍光増白剤であり、処理後の感光材料に不必要な蛍光増白性を与える場合があった。

一方、ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸化合物以外ではビスアリールアミノトリアジン化合物が開示されている（例えば、米国特許第6,153,364号参照）。しかし、これらの化合物は現像液、漂白液、定着液に添加して使用するため、長時間使用による成分の劣化により画質の維持が困難であった。

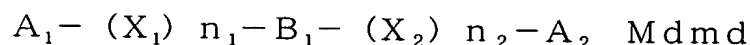
以上のように、さらに高感度でかつ残色の少ないハロゲン化銀感光材料、及びその処理方法、又は画像形成方法が望まれていた。

#### 発明の要約

本発明は、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料である。

また、本発明は、下記一般式(I)で表わされる化合物を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料である。

一般式(I)



(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、アリール基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ はそれぞれ0又は1を表わす。 $Md$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $md$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

また、本発明は、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しており、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤を少なくとも1種含有するハロゲン化銀写真感光材料である。

また、本発明は、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀写真感光材料を、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤の少なくとも1種と接触させる工程を含む画像形成方法である。

さらに、本発明は、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀写真感光材料を、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤の少なくとも1種と接触させる工程を含むハロゲン化銀写真感光材料の処理方法である。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるだろう。

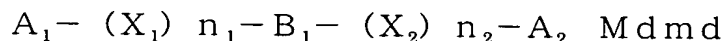
### 発明の詳細な説明

本発明によれば、以下の手段が提供される：

- (1) 芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、
- (2) 芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤を少なくとも1種以上を増感色素の残色低減のために含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、
- (3) 前記(1)または(2)記載の残色低減剤が下記の一般式(I)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料



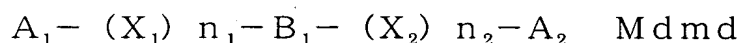
一般式(I)



(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ は0又は1を表わす。 $M d$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $m d$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

(4) 下記的一般式(I)で表わされる化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

一般式(I)

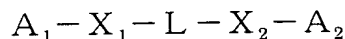


(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ は0又は1を表わす。 $M d$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $m d$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

(5) 前記(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀写真感光材料がカラー写真感光材料である感光材料、

(6) 前記(1)、(2)又は(5)に記載のハロゲン化銀写真感光材料であって、残色低減剤が下記的一般式(IV)で表わされる化合物であるハロゲン化銀写真感光材料、

一般式(IV)



(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ はそれぞれ芳香族環基又は芳香族性ヘテロ環基を表し、 $L$ は $\pi$ 電子を有する化合物群から誘導される2価基を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ2価の連結基を表す。)

(7) 一般式(IV)において、 $L$ は2価の芳香族環基又は芳香族性ヘテロ

環基を表し、 $X_1$  及び  $X_2$  はそれぞれ  $-CR_1=CR_1-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_1-$ 、 $-S-$ 、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_1-$ 、 $-CO_2-$  または  $>C=O$  を表し、 $R_1$  は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基である前記 (6) に記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(8) 一般式 (I V) において、一般式 (I V) で表わされる分子内の置換基に  $-SO_3M$ 、又は  $-CO_2M$  で表される基を少なくとも 2 つ含有し、 $M$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はピリジニウムを表す前記 (6) 又は (7) に記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(9) 前記 (3)、(4)、(6)、(7) または (8) 記載の一般式 (I) または (I V) で表わされる化合物において、 $A_1$  及び  $A_2$  が置換又は無置換のナフチル基であることを特徴とする前記 (3)、(4)、(6)、(7) または (8) 記載のハロゲン化銀写真感光材料

(10) 前記 (3)、(4)、(6)、(7) または (8) 記載の一般式 (I) または (I V) で表わされる化合物において、 $A_1$  及び  $A_2$  がカルボキシ基を少なくとも 1 つ有するナフチル基であることを特徴とする前記 (3)、(4)、(6)、(7) または (8) 記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(11) 前記ハロゲン化銀写真感光材料が含有する少なくとも 1 種のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする前記 (1)～(10) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料、

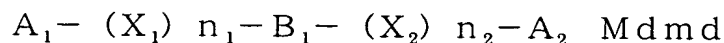
(以下、前記 (1)～(11) 記載のハロゲン化銀写真感光材料を併せて本発明の第 1 の実施態様という。)

(12) ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しており、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に 1 個以上有する残色低減剤を少なくとも 1 種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

(13) 前記 (12) 記載の残色低減剤が、芳香族環又は芳香族性複素環を 5 個～10 個含有することを特徴とする前記 (12) 記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(14) 該残色低減剤が下記の一般式 (I) で表わされる化合物であることを特徴とする前記 (12) または (13) 記載のハロゲン化銀写真感光材料、

一般式 (I)



(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ は0又は1を表わす。 $Md$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $md$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

(15) 前記(12)～(14)記載の色素発色団を含む化合物と、それ以外の色素化合物とが、共有結合以外の引力によって相互に結合していることを特徴とする前記(12)～(14)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(16) 複数の色素発色団からなる化合物を含むことを特徴とする前記(12)～(15)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(17) 2価以上の荷電を有する色素を含むことを特徴とする前記(12)～(16)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(18) 前記(12)～(17)記載の色素発色団を含む化合物と、それ以外の色素化合物とが反対荷電を有することを特徴とする前記(12)～(17)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(19) 前記(12)～(18)記載の色素発色団を含む化合物が芳香族基を有することを特徴とする前記(12)～(18)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(20) 前記(15)記載の、それ以外の色素化合物が芳香族基を有することを特徴とする前記(15)に記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(21) 水素結合基を有する色素を含むことを特徴とする前記(12)～(20)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(22) 分光吸収極大波長が500nm未満で光吸収強度が60以上、または分光吸収極大波長が500nm以上で光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする前記(12)～(21)のいずれかに記載のハ

ロゲン化銀写真感光材料、

(23) 前記(12)～(22)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光吸収率の最大値を $A_{max}$ としたとき、 $A_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする前記(12)～(22)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(24) 前記(12)～(22)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の増感色素による分光感度の最大値を $S_{max}$ としたとき、 $S_{max}$ の50%を示す最も短波長と最も長波長の波長間隔が120nm以下であることを特徴とする前記(12)～(22)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(25) 前記(12)～(24)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀粒子の一層目の色素発色団による分光吸収率の最大値を $A1_{max}$ 、二層目以降の色素発色団による分光吸収率の最大値を $A2_{max}$ 、ハロゲン化銀粒子の一層目の色素発色団による分光感度の最大値を $S1_{max}$ 、二層目以降の色素発色団による分光感度の最大値を $S2_{max}$ としたとき、 $A1_{max}$ 及び $A2_{max}$ または $S1_{max}$ 及び $S2_{max}$ が、400～500nm、又は500～600nm、又は600～700nm、又は700～1000nmの範囲にあることを特徴とする前記(12)～(24)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(26) 前記(12)～(25)に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、 $A_{max}$ または $S_{max}$ の50%の分光吸収率を示す最も長波長が460nmから510nm、または560nmから610nm、または640nmから730nmの範囲であることを特徴とする(12)～(25)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(27) 前記(12)～(26)に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀粒子において、二層目以降の色素発色団の励起エネルギーが一層目色素発色団へ、効率10%以上で移動することを特徴とする前記(12)～(26)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(28) 前記(12)～(27)に記載のハロゲン化銀写真感光材料のハロ

ゲン化銀粒子において、一層目の色素発色団と二層目以降の色素発色団がともに J バンド吸収を示すことを特徴とする前記 (12) ~ (27) のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(29) 前記 (12) ~ (28) に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、該感光材料中のハロゲン化銀写真乳剤が、アスペクト比 2 以上の平板状粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の 50 % (面積) 以上存在する乳剤であることを特徴とする前記 (12) ~ (28) のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(30) 前記 (12) ~ (29) に記載のハロゲン化銀写真感光材料において、該感光材料中のハロゲン化銀写真乳剤が、セレン増感されていることを特徴とする前記 (12) ~ (29) のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料、

(31) ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着していることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に 1 個以上有する残色低減剤の少なくとも 1 種と接触させる工程を含むことを特徴とする画像形成方法、及び

(32) ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着していることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に 1 個以上有する残色低減剤の少なくとも 1 種と接触させる工程を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

(以下、前記 (12) ~ (30) 記載のハロゲン化銀写真感光材料、前記 (31) 記載の画像形成方法、及び前記 (32) 記載の処理方法を併せて本発明の第 2 の実施態様という。)

ここで、特に断わらない限り、本発明とは前記第 1 の実施態様および第 2 の実施態様の両方を包含する意味である。

本発明者らは、上記従来法における問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に 1 個以上有する残色低減剤を用いることによって、処理後において感光材料の残留増感色素に起因するステイン (残色) 発生の低減が達成できることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされるに至ったものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、当該部分はそれ自体が置換されていなくても、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、置換の有無にかかわらず、どのような置換基でも良い。

このような置換基をWとすると、Wで示される置換基としては、いかなるものでも良く、特に制限は無いが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基と言っても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホンイルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホンイル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファート基（ $-OPO(OH)_2$ ）、スルファート基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基、が例として挙げられる。

更に詳しくは、Wは、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基[直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オ

クチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)、ビスシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)はこのような概念のアルキル基を表すが、さらにアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。)、アルケニル基[直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)、シクロアルケニル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)、ビスシクロアルケニル基(置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。)、アルキニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-

ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、なお、1-メチル-2-ピリジニオ、1-メチル-2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い。）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアミ



ノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アンモニオ基(好ましくはアンモニオ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル、アリール、ヘテロ環が置換したアンモニオ基、例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ

、*n*-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N*'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換

のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジエトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、ホスフォ基、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)、ヒドラジノ基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のヒドラジノ基、例えば、トリメチルヒドラジノ)、ウレイド基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のウレイド基、例えばN, N-ジメチルウレイド)、を表わす。

また、2つのWが共同して環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環。これらは、さらに組み合わせられて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナфтаセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノ

リン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられる。)を形成することもできる。

上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基(スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基)、 $-\text{CONHCO}-$ 基(カルボニルカルバモイル基)、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基(スルフォニルスルファモイル基)、が挙げられる。

より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセチルアミノスルホニル)、アリールカルボニルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基)、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル)が挙げられる。

以下、本発明の残色低減剤について詳細に説明する。

本発明において残色低減のために用いられる化合物は、感光材料の残留増感色素に起因するステイン(残色)発生を低減することが特徴である。以下、この化合物を残色低減剤という。(また、単に「本発明の化合物」という場合もある。)

本発明において、残色低減とはステイン発生を低減させることを意味し、好ましくはステイン発生が残色低減剤を加えない場合と比べて90%以下、さらに好ましくは80%以下、さらに好ましくは60%以下、特に好ましくは50%以下、特に好ましくは40%以下、最も好ましくは20%以下に低減する場合である。

本発明に用いられる残色低減剤化合物は増感色素との相互作用が強く適度な水溶性を有する化合物において、より効果が見られる。

増感色素との相互作用を生じさせるには分子内に芳香族炭化水素環(ここで、単に芳香族環とも言う)又は芳香族性複素環を1個以上含有する化合物が好ましく、さらに好ましくは芳香族炭化水素環又は芳香族性複素環を3個以上含有する

化合物であり、特に好ましくは芳香族炭化水素環又は芳香族性複素環を5個以上含有する化合物である。芳香族炭化水素環又は芳香族性複素環の個数に上限はないが、10個以下が好ましく、さらに好ましくは8個以下、特に好ましくは6個以下である。なお、ここでは縮環系はそれぞれの環を計算し、例えば、ナフタレン環は2個と数える。

本発明の残色低減剤は置換基を有していてもよく、置換基としては、当業者が使用する特定用途の所望の写真特性を得るためのいかなる置換基を選定することも可能である。それらは、例えば、疎水性基（バラスト基）、可溶化基、ブロッキング基、放出又は放出可能性基が含まれる。これらのうち、好ましくは可溶化基、ブロッキング基、放出又は放出可能性基を持つ場合であり、さらに好ましくは可溶化基を持つ場合である。

一般的に、これらの基は炭素数として好ましくは1～60、さらに好ましくは1～50である。

本発明の残色低減剤の感光材料中での移動を制御するため、分子中に高分子量の疎水性基もしくはバラスト基を含んだり、ポリマー主鎖を含んでもよい。

可溶化基としてはいかなるものでも良いが、好ましくはスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エーテル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基、ヒドロキシ基、エーテル基であり、特に好ましくはカルボキシ基、ヒドロキシ基であり、最も好ましくはカルボキシ基である。

ブロッキング基、及び放出又は放出可能性基としては、後述の多層吸着関連文献（3）に記載された基が挙げられる。

代表的なバラスト基における炭素数は、好ましくは8～60、さらに好ましくは10～57、特に好ましくは12～55、最も好ましくは16～53である。これらの基としては、置換又は未置換の炭素数8～60、好ましくは10～57、さらに好ましくは13～55、特に好ましくは16～53、最も好ましくは20～50のアルキル、アリール基、又は複素環基が挙げられる。また、これらは分岐を含んでいる場合が好ましい。代表的な、それらの基上の置換基には、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、ヒドロキシ、ハロゲン、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシ

ル、アシルオキシ、アミノ、アニリノ、カルボンアミド、カルバモイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、スルホンアミド、及びスルファモイル基が含まれ、それらの置換基は一般的に炭素数1～42である。例えば、前述のWが挙げられる。また、このような置換基は、さらに置換されていてもよい。

バラスト基について、さらに詳細に説明する。具体的には、アルキル基（好ましくは、炭素数1～60のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、i s o -ブチル、t -ブチル、t -オクチル、1-エチルヘキシル、ノニル、シクロヘキシル、ウンデシル、ペンタデシル、n-ヘキサデシル、3-デカンアミドプロピル）、アルケニル基（好ましくは、炭素数2～60のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～60のシクロアルキル基、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、1-インダニル、シクロドデシル）、アリール基（好ましくは、炭素数6～60のアリール基、例えば、フェニル、p-トリル、ナフチル）、アシルアミノ基（好ましくは、炭素数2～60のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、n-ブタンアミド、オクタノイルアミノ、2-ヘキシルデカンアミド、2-(2', 4'-ジ-t-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ベンゾイルアミノ、ニコチンアミド）、スルホンアミド基（好ましくは、炭素数1～60のスルホンアミド基、例えば、メタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（好ましくは、炭素数2～60のウレイド基、例えば、デシルアミノカルボニルアミノ、ジ-n-オクチルアミノカルボニルアミノ）、ウレタン基（好ましくは、炭素数2～60のウレタン基、例えば、ドデシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノ）、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～60のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、n-オクチロキシ、ヘキサデシロキシ、メトキシエトキシ）、アリーロキシ基（好ましくは、炭素数6～60のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ、2, 4-ジ-t-アミルフェノキシ、4-t-オクチルフェノキシ、ナフトキシ）、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数1～60のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（好ましくは、

炭素数6～60のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、4-トデシルオキシフェニルチオ)、アシル基(好ましくは、炭素数1～60のアシル基、例えば、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル、ドデカノイル)、スルホニル基(好ましくは、炭素数1～60のスルホニル基、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル、トルエンスルホニル)、シアノ基、カルバモイル基(好ましくは、炭素数1～60のカルバモイル基、例えば、N,N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、スルファモイル基(好ましくは、炭素数0～60のスルファモイル基、例えば、N,N-ジメチルスルファモイル)、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、アルキルアミノ基(好ましくは、炭素数1～60のアルキルアミノ基、例えば、メチルアミノ、ジエチルアミノ、オクチルアミノ、オクタデシルアミノ)、アリールアミノ基(好ましくは、炭素数6～60のアリールアミノ基、例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ)、複素環基(好ましくは、炭素数0～60の複素環基、さらに好ましくは、環構成のヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選択されるものであって、ヘテロ原子以外に炭素原子をも環構成原子として含むものがさらに好ましく、環員数3～8、より好ましくは5～6であり、例えば、前述のWで示した基)、アシルオキシ基(好ましくは、炭素1～60のアシルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ミリストイルオキシ、ベンゾイルオキシ)が好ましい。

これらのバラスト基は可能であればさらに置換基により置換されていてもよく、例えば、上記の中でアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基はさらに置換されていてもよい。この置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子が挙げられる。

これらの置換基のうち、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基

、アリールオキシ基が挙げられ、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。特に好ましくは、分岐のアルキル基である。

これらの置換基の炭素数の総和に特に制限はないが、好ましくは8～60、さらに好ましくは10～57、特に好ましくは12～55、最も好ましくは16～53である。

ハロゲン化銀写真感光材料中に本発明の残色低減剤を含有させる場合、保存時は特定の層に固定可能であり、写真処理の適当な時期に拡散し、さらに感光材料から溶出する化合物を用いる場合が好ましい。保存時に本発明の残色低減剤化合物の拡散を防いで固定するために、いかなる化合物及び方法を用いても良いが、好ましくは、以下の化合物及び方法が挙げられる。なお、以下の例では、染料を固定した例を示しているが、染料にかえて本発明の残色低減剤を同様に用いることができる。

(1) 特定の $pK_a$ を持つ化合物を、後述する高沸点有機溶媒等とともに乳化分散して添加することにより、現像時にのみ本発明の化合物を解離させてオイルから溶出させる方法。

本発明の化合物の $pK_a$ は、好ましくは5.5以上の場合であり、さらに好ましくは6.0以上10.0以下、特に好ましくは6.5以上8.4以下、最も好ましくは6.9以上8.3以下の場合である。

解離基としては、いかなるものでも良いが、好ましくは、カルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-\text{CONHCO}-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）、スルホンアミド基、スルファモイル基、フェノール性水酸基が挙げられ、さらに好ましくはカルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基、 $-\text{CONHCO}-$ 基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基であり、特に好ましくはカルボキシル基、 $-\text{CONHSO}_2-$ 基であり、最も好ましくはカルボキシル基である。

(2) 本発明の化合物にバラスト基を入れて耐拡散性にする方法。

(3) ブロッキング基を用いる方法。写真処理過程の求核反応、求電子反応、酸化反応、還元反応等の化学反応により性質の変化（例えば拡散性となる）化合物



を用いることができ、これらに関する化学、及び写真分野で公知のいかなる方法を利用することもできる。

一例として、求核反応について詳しく説明する。求核反応は、いかなる条件で起こることも可能であるが、塩基、又は加熱により促進され、特に塩基の存在下で促進される。塩基としては、いかなるものでも良いが無機塩基および有機塩基から選ぶことができ、例えば、トリエチルアミンなどの3級アミン、ピリジンなどの芳香族複素環アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのOHアニオンを持つ塩基などが挙げられる。特に、本発明においては、写真処理のうち、現像液のような高pHの写真処理により、求核反応が促進されるため、好ましく用いることができる。

ここで用いる求核剤は、求核剤の攻撃を受けて脱離する基を形成する原子群中に含まれるカルボニル炭素などの電子密度の低い原子を攻撃して、電子を与えるか共有する性質を有する化学種を表す。求核剤はいかなる構造を有していてもよいが、好ましい例としては水酸化物イオンを与える試薬（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、亜硫酸イオンを与える試薬（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム）、ヒドロキシルアミドイオンを与える試薬（例えばヒドロキシアミン）、ヒドラジドイオンを与える試薬（例えば、抱水ヒドラジン、ジアルキルヒドラジン類）、ヘキサシアノ鉄（II）酸イオンを与える試薬（例えば、黄血塩）、シアン化物イオン、スズ（II）イオン、アンモニア、アルコキシイオンを与える試薬（例えば、ナトリウムメトキシド）などが挙げられる。求核剤の攻撃を受けて脱離する基としては、Can. J. Chem. 44巻2315頁（1966年）、特開昭59-137945、特開昭60-41034などに記載された逆マイケル型反応を利用する基、Chem. Lett. 585頁（1988年）、特開昭59-218439、特公平5-78025などに記載された求核反応を利用する基、エステル結合あるいはアミド結合の加水分解反応を利用する基などを挙げることができる。

上記の機能を付与するため、本発明の化合物は、写真処理過程で本発明の化合物を放出するブロック基で置換されていても良い。ブロック基としては公知のも

のが使用できる。例えば、特公昭48-9968号、特開昭52-8828号、同57-82834号、米国特許第3,311,476号及び特公昭47-44805号（米国特許第3,615,617号）等に記載されているアシル基、スルホニル基等のブロック基、特公昭55-17369号（米国特許第3,888,677号）、同55-9696号（米国特許第3,791,830号）、同55-34927号（米国特許第4,009,029号）、特開昭56-77842号（米国特許第4,307,175号）、同59-105640号、同59-105641号及び同59-105642号等に記載されている逆マイケル反応を利用するブロック基、特公昭54-39727号、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号、同3,993,661号、特開昭57-135944号、同57-135945号（米国特許第4,420,554号）、同57-136640号、同61-196239号、同61-196240号（米国特許第4,702,999号）、同61-185743号、同61-124941号（米国特許第4,639,408号）及び特開平2-280140号等に記載されている分子内電子移動によりキノンメチド又はキノンメチド類似の化合物の生成を利用するブロック基、米国特許第4,358,525号、同4,330,617号、特開昭55-53330号（米国特許第4,310,612号）、同59-121328号、同59-218439号及び同63-318555号（欧州公開特許第0295729号）等に記載されている分子内求核置換反応を利用するブロック基、特開昭57-76541号（米国特許第4,335,200号）、同57-135949号（米国特許第4,350,752号）、同57-179842号、同59-137945号、同59-140445号、同59-219741号、同59-202459号、同60-41034号（米国特許第4,618,563号）、同62-59945号（米国特許第4,888,268号）、同62-65039号（米国特許第4,772,537号）、同62-80647号、特開平3-236047号及び同3-238445号等に記載されている5員又は6員環の環解裂反応を利用するブロック基、特開昭59-201057号（米国特許第4,518,685号）、同61-43739号（米国特許第4,659,651号）、同61-95346号（米国特許第4,690,885号）、同61-95347号（米国特許第4,892,811号）、特開昭64-7035号、同4-42650号（米国特許第5,066,573号）、特開平1-245255号、同2-207249号、同2-235055号（米国特許第5,118,596号）及び同4-186344号等に記載されている共役不飽和結合への求核剤の付加反応を利用するブロック基、特開昭59-93442号、同61-32839号、同62-163051号及び特公平5-37299号等に記載されている $\beta$ -脱離反応を利用するブロック基、特開昭61-188540号に記載されているジアリール

メタン類の求核置換反応を利用したブロック基、特開昭62-187850号に記載されているロッセン転位反応を利用したブロック基、特開昭62-80646、同62-144163及び同62-147457号等に記載されているチアゾリジン-2-チオンのN-アシル体とアミン類との反応を利用したブロック基、特開平2-296240号（米国特許第5,019,492号）、同4-177243号、同4-177244号、同4-177245号、同4-177246号、同4-177247号、同4-177248号、同4-177249号、同4-179948号、同4-184337号、同4-184338号、WO92/21064号、特開平4-330438号、WO93/03419号及び特開平5-45816号等に記載されている2個の求電子基を有して二求核剤と反応するブロック基、特開平3-236047号及び同3-238445号を挙げることができる。これらのブロック基のうち、特に好ましいものは特開平2-296240号（米国特許第5,019,492号）、同4-177243号、同4-177244号、同4-177245号、同4-177246号、同4-177247号、同4-177248号、同4-177249号、同4-179948号、同4-184337号、同4-184338号、WO92/21064号、特開平4-330438号、WO93/03419号及び特開平5-45816号等に記載されている2個の求電子基を有して二求核剤と反応するブロック基である。また、これらのブロック基は、米国特許第4,409,323号又は同4,421,845号に記載された電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基を含む基であっても良く、この場合、タイミング基の電子移動反応を引き起こす末端がブロックされているのが好ましい。

（4）本発明の化合物の部分構造を含む2量体、又は3量体以上のポリマー化合物を用いる方法。

（5）水に不溶性の本発明の化合物（固体分散物）を用いて固定する方法。（1）で述べたのと同様に、本発明の化合物が特定のpKaを持つ場合が、現像時にのみ本発明の化合物が溶解するので好ましい。この方法の例は、特開昭56-12639号、同55-155350号、同55-155351号、同63-27838号、同63-197943号、欧州特許第15,601号等の開示されている。

固体分散する詳細な方法については後述する。

（6）本発明の化合物と反対の電荷を持つポリマー、例えば親水性ポリマーを媒

染剤として共存させ、本発明の化合物との相互作用によって本発明の化合物を固定する方法。この方法の例は、米国特許2, 548, 564号、同4, 124, 386号、同3, 625, 694号等の開示されている。

(7) 本発明の化合物を、ハロゲン化銀などの金属塩に吸着させて固定する方法。この方法の例は、米国特許第2, 719, 088号、同2, 496, 841号、同2, 496, 843号、特開昭60-45237号等開示されている。

本発明の化合物に用いることができるハロゲン化銀への吸着基としては、特開2003-156823号明細書の16頁右1行目～17頁右12行目に記載の基が代表的なものである。

吸着性基として好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀( $>NAg$ )を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

吸着性基として、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する場合もまた特に好ましい。ここにメルカプト基(-SH)は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素テロ環基など）の好ましい例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が挙げられる。

また、窒素またはリンの4級塩構造も吸着性基として好ましく用いられる。窒素の4級塩構造としては具体的にはアンモニオ基（トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリール（またはヘテロアリール）アンモニオ基、アルキルジアリー

ル（またはヘテロアリール）アンモニオ基など）または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。リンの4級塩構造としては、フォスフォニオ基（トリアルキルフォスフォニオ基、ジアルキルアリール（またはヘテロアリール）フォスフォニオ基、アルキルジアリール（またはヘテロアリール）フォスフォニオ基、トリアリール（またはヘテロアリール）フォスフォニオ基など）が挙げられる。より好ましくは窒素の4級塩構造が用いられ、さらに好ましくは4級化された窒素原子を含む5員環あるいは6員環の含窒素芳香族ヘテロ環基が用いられる。特に好ましくはピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基が用いられる。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよい。

4級塩の対アニオンの例としては、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 等が挙げられる。分子内にカルボキシレート基等に負電荷を有する基が存在する場合には、それとともに分子内塩を形成していても良い。分子内にない対アニオンとしては、塩素イオン、ブロモイオンまたはメタンスルホネートイオンが特に好ましい。

以上のうち、本発明の化合物を固定する方法として好ましくは、（1）特定の $\text{pK}_a$ を持つ化合物を用いる方法、（3）ブロッキング基を持つ化合物を用いる方法、（5）固体分散物を用いる方法であり、これらに適した化合物を用いることが好ましい。さらに好ましくは（1）、又は（5）の方法・化合物である。特に好ましくは（1）と（5）の方法を同時に用いる場合であり、すなわち、特定の $\text{pK}_a$ を持つ本発明の化合物の固体分散物を特に好ましく用いることができる。本発明の化合物は、写真処理時の感光材料からの溶出が早すぎると好ましくないが、これらの好ましい方法を用いることで、溶出を制御することができる。

好ましく用いられる残色低減剤の骨格としては、以下の文献（1）に記載されている化合物が挙げられる。

文献（1）

ビストリアジニル置換スチルベン化合物（これらの化合物の骨格については、特開平6-329936号公報、特開平7-140625号、特開平10-104

809または特開2001-281823号、「染色ノート」第19版（色染社）P. 165～P. 168 などに挙げられている。）、ビスアリール置換トリアジン化合物（これらの化合物の骨格については、米国特許第6, 153, 364号などに記載されている。）、ビストリアジニル置換アリーレン化合物（これらの化合物の骨格については、特開2002-139822号などに記載されている。）、ビスアリール置換アリーレン化合物（これらの化合物の骨格については、特願2002-352759号、特願2002-355512号、特願2002-60245号などに記載されている。）、ビスピリミジル置換スチルベン化合物（これらの化合物の骨格については、特開平6-161017号、米国特許第4, 596, 767号などに記載されている。）

上記のなかで、好ましくは、ビストリアジニル置換スチルベン化合物、ビスアリール置換トリアジン化合物、ビスアリール置換アリーレン化合物、ビスピリミジル置換スチルベン化合物であり、さらに好ましくは、ビスアリール置換トリアジン化合物、ビスアリール置換アリーレン化合物であり、特に好ましくはビスアリール置換アリーレン化合物である。

本発明の残色低減に有効な化合物としては、特に、前記の一般式(I)で表わされる化合物が好ましく用いられる。

一般式(I)で表される化合物について詳しく説明する。

A<sub>1</sub>及びA<sub>2</sub>はアリール基または芳香族性複素環基を表し、アリール基として好ましくは炭素数6～20、更に好ましくは炭素数6～10の置換または無置換のアリール基（置換基としては例えば前述のWが挙げられ、好ましくはスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、特に好ましくはカルボキシ基、又はヒドロキシ基であり、最も好ましくはカルボキシ基である。具体的には、フェニル、3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル基、3, 5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基、3-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシエトキシエトキシフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、5-スルホ-2-ナフチル、1-スルホ-2-ナフチル、5-カルボキシ-2-ナフチル、6-カルボキシ-2-ナフチル

、3-カルボキシ-2-ナフチル、6-スルホ-2-ナフチル、6-カルボキシ-1-ナフチル、6-スルホ-1-ナフチル、8-スルホ-1-ナフチル、5, 7-ジスルホ-2-ナフチル、3, 6-ジスルホ-2-ナフチル、7-ヒドロキシ-2-ナフチル、7-メトキシ-2-ナフチル、7-ヒドロキシエトキシエトキシ-2-ナフチル、1-アントリル、5-フェナンスリル等が挙げられる。) 芳香族性複素環基として好ましくは炭素数2~20、更に好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~8の置換または無置換の、5又は6員環の複素環基(置換基としては例えば前述のWが挙げられ、好ましくはスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、特に好ましくはカルボキシ基、又はヒドロキシ基であり、最も好ましくはカルボキシ基である。具体的には、2-フリル、2-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリルなどが挙げられる。)が挙げられる。これらのうち、好ましくは、置換又は無置換のナフチル基であり、さらに好ましくはスルホ基(塩も含む)、カルボキシ基(塩も含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基を少なくとも1つ有するナフチル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基(塩も含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基を少なくとも1つ有するナフチル基であり、特に好ましくはカルボキシ基(塩を含む)、又はヒドロキシ基を少なくとも1つ有するナフチル基であり、最も好ましくはカルボキシ基(塩も含む)を少なくとも1つ有するナフチル基である。また、 $A_1$ または $A_2$ のいずれか一方がカルボキシ基(塩も含む)を少なくとも1つ有するナフチル基であってもよいが、 $A_1$ 及び $A_2$ のいずれもがカルボキシ基(塩も含む)を少なくとも1つ有するナフチル基であることがさらに好ましい。

$B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、好ましくは、カルボニル、2重結合(例えば、炭素と炭素の2重結合、炭素と窒素の2重結合など)、3重結合(例えば、炭素と炭素の3重結合、炭素と窒素の3重結合など)、芳香族の炭化水素環、又は複素環である。

好ましくは、芳香族環の炭化水素環、又は複素環であり、例えば、前述のWで述べたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン

環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環、が挙げられ、好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは、炭素数3～15のベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環であり、さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリミジン環、トリアジン環であり、さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環であり、特に好ましくはベンゼン環、ナフタレン環であり、最も好ましくはベンゼン環である。これらには、置換基（例えば、前述のW）が置換していても良い。好ましくは、ベンゼン環、又はトリアジン環である。

$B_1$ には、さらに $-(X_3)_{n_3}-A_3$ が置換していても良い。

ここで、 $X_3$ は $X_1$ 又は $X_2$ と同義であり、同様のものが挙げられ同様のものが好ましい。 $A_3$ は $A_1$ 又は $A_2$ と同義であり、同様のものが挙げられ同様のものが好ましい。 $n_3$ は0又は1を表わし、好ましくは1である。特に、 $B_1$ がピリミジン環、トリアジン環の場合は、 $B_1$ にさらに $-(X_3)_{n_3}-A_3$ が置換している場合が好ましい。

$X_1$ 及び $X_2$ は、連結基（好ましくは2価の連結基）を表わす。これらの連結基として好ましくは、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくは、アルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン）、アリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(Va)-$ （ $Va$ は水素原子、又は一価の置換基を表わす。一価の置換基とし



ては前述のWが挙げられる。)、複素環2価基(例えば、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基)を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素数1以上20以下の連結基である。

上記の連結基は、更に前述のWで表わされる置換基を有しても良い。また、これらの連結基は環(芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環)を含有しても良い。

さらに好ましくは、 $-\text{CHR}_1-$ 、 $-\text{CR}_1=\text{CR}_1-$ 、 $-\text{NR}_1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-\text{CONR}_1-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1-$ 、 $-\text{CO}_2-$ が挙げられ( $\text{R}_1$ は水素原子、又は置換基を表わす。置換基としては、例えば、前述のWが挙げられるが、好ましくはアルキル基、アリール基、又は複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。 $\text{R}_1$ として、特に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基であり、最も好ましくは水素原子である。)、さらに好ましくは $-\text{NR}_1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-\text{CONR}_1-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_1-$ 、 $-\text{CO}_2-$ であり、特に好ましくは $-\text{NR}_1-$ 、 $-\text{CONR}_1-$ であり、最も好ましくは $-\text{CONR}_1-$ である。なお、これらの連結基の左右の向きはいずれでも良い。

$n_1$ 及び $n_2$ は0又は1を表すが、好ましくは両方とも1である。 $\text{Md}$ は電荷均衡対イオンを表わし、一般式(I)で表わされる化合物の電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン( $\text{H}^+$ )、アルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンとしては無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物イオン(例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオ

ン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、 $\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ は、対イオンとして水素イオンを持つときは $\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ と表記することも可能である。好ましくは陽イオンであり、さらに好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンであり、特に好ましくはナトリウムイオンである。mdは分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、好ましくは0~4の数であり、さらに好ましくは0~2の数である。

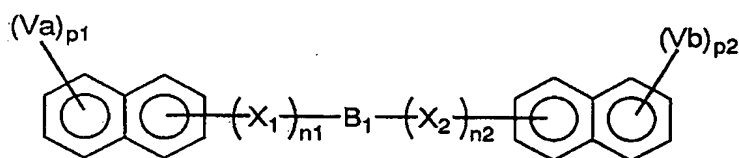
一般式(I)で表わされる化合物の分子内にはスルホ基(塩を含む)、カルボキシ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基を少なくとも1つ有することが好ましい。さらに好ましくは、カルボキシ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基を少なくとも1つ以上有する場合であり、さらに好ましくは、カルボキシ基(塩を含む)、又はヒドロキシ基を少なくとも1つ以上有する場合であり、さらに好ましくはカルボキシ基(塩を含む)を少なくとも1つ以上有する場合であり、特に好ましくはカルボキシ基(塩を含む)を少なくとも2つ以上有する場合であり、最も好ましくはカルボキシ基(塩を含む)を2~4個持つ場合である。また、一般式(I)で表わされる化合物の分子内には、 $-\text{N}=\text{N}-$ 及び $-\text{SH}$ で表される基を含有しないことが好ましい。

一般式(I)で表わされる化合物の好ましいものは、上記の個々の好ましいものの組合せ(特に個々の最も好ましいものの組合せ)である。

また、スルホ基、又はカルボキシ基はエステル基などの水酸化物イオンなどの求核剤の攻撃により分解する基で保護されていても良い。求核剤については、前述した。

一般式(I)の中で、さらに好ましくは下記一般式(II)で表わされる場合である。

一般式(II)



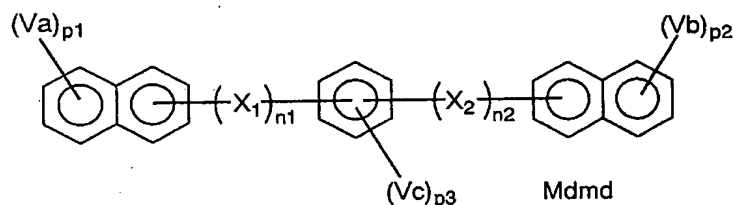
Mdmd

式中、V a、及びV bは置換基を表わす。p 1、p 2は0～7の整数を表わす。B<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、n 1、n 2、M d、m dは一般式(I)と同義である。

一般式(I I)についてさらに詳細に説明する。V a及びV bとしては、いかなる置換基でも良いが、例えば前述のWが挙げられ、好ましくはスルホ基(塩を含む)、カルボキシ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基(塩を含む)、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、特に好ましくはカルボキシ基(塩を含む)、又はヒドロキシ基であり、最も好ましくはカルボキシ基(塩を含む)である。p 1、p 2として好ましくは1、2である。p 1、p 2が2以上の場合、V a、V bが繰り返されるが同一である必要はない。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、n 1、n 2、M d、m dとしては、前述の一般式(I)と同様のものが挙げられ同様のものが好ましい。なお、V a、V b、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の置換位置はいずれでも良い。

一般式(I I)の中で、さらに好ましくは下記一般式(I I I)で表わされる場合である。

一般式(III)



式中、V cは置換基を表わす。p 3は0～4の整数を表わす。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、n 1、n 2、M d、m d、V a、V b、p 1、p 2は一般式(I I)と同義である。

一般式 (I I I) についてさらに詳細に説明する。V c としては、いかなる置換基でも良いが、例えば前述のWが挙げられ、好ましくはスルホ基（塩を含む）、カルボキシ基（塩を含む）、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、さらに好ましくはカルボキシ基（塩を含む）、ヒドロキシ基、又はエーテル基であり、特に好ましくはカルボキシ基（塩を含む）、又はヒドロキシ基であり、最も好ましくはカルボキシ基（塩を含む）である。p 3 として好ましくは0、又は1である。p 3 が2 以上の場合、V c が繰り返されるが同一である必要はない。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、n 1、n 2、M d、m d、V a、V b、p 1、p 2 としては、前述の一般式 (I I) と同様のものが挙げられ同様のものが好ましい。

なお、V a、V b、V c、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の置換位置はいずれでも良い。

本発明の残色低減剤としては、一般式 (I V) で表される化合物も好ましく用いられる。

一般式 (I V) で表される化合物について詳しく説明する。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>はそれぞれ一般式 (I) と同義であり、その好ましい範囲、具体例も同様である。

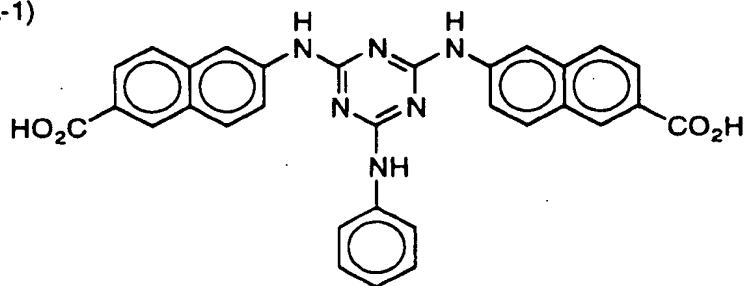
Lはπ電子を有する化合物群から誘導される2価の基を表し、例えば、>C=O、-CH=CH-、アリーレン基または2価の芳香族ヘテロ環基を表す。アリーレン基として好ましくは、炭素数6～20、更に好ましくは、炭素数6～10のアリーレン基であり、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アンスラニレン基、3-カルボキシフェニレン基、4-カルボキシフェニレン基、3, 5-ジカルボキシフェニレン基、4-メトキシフェニレン基、2-スルホフェニレン基、4-スルホフェニレン基、5, 7-ジスルホ-2-ナフチレン基が挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは炭素数2～10、特に好ましくは炭素数2～8の置換または無置換の5又は6員環のヘテロ環基（ベンゾ縮環したものも含む）であり、例えば3, 5-(1, 2, 4-トリアゾール)-ジイル基、3, 5-イソチアゾールジイル基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 6-ピラジンジイル基、2, 6-ピリミジンジイル基、3, 6-ピリダジンジイル基、2, 4-(1, 3, 5-トリアジン)-ジイル基、1, 4-フタラジンジイル基が挙げられる。

一般式 (I V) はカルボキシル基又はスルホ基を少なくとも2つ以上有することが好ましい。これらはフリー体でも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムが好ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、例えばNaおよびKが挙げられる。アンモニウム基としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

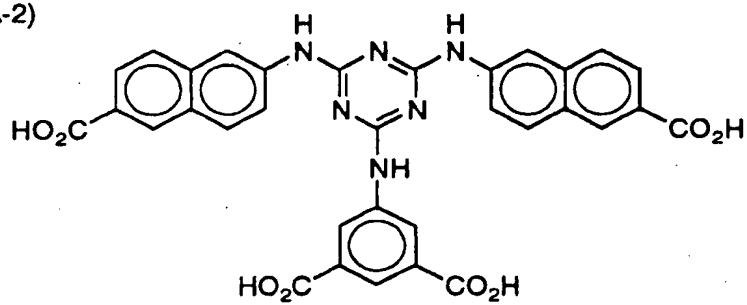
更に一般式 (I V) の分子内には、 $-N=N-$  及び  $-SH$  で表される基を含有しないことが好ましい。

次に、一般式 (I) ~ (I V) で表される化合物のうち、特に好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

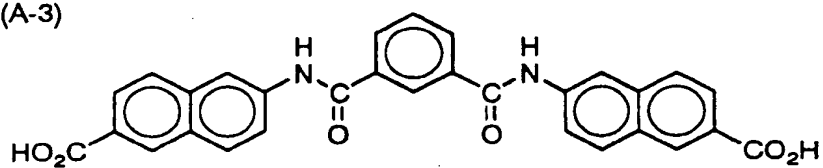
(A-1)



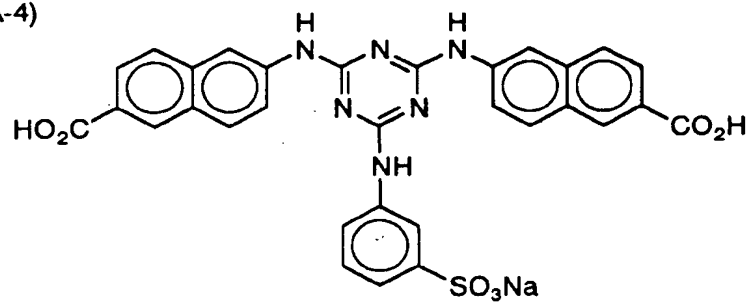
(A-2)



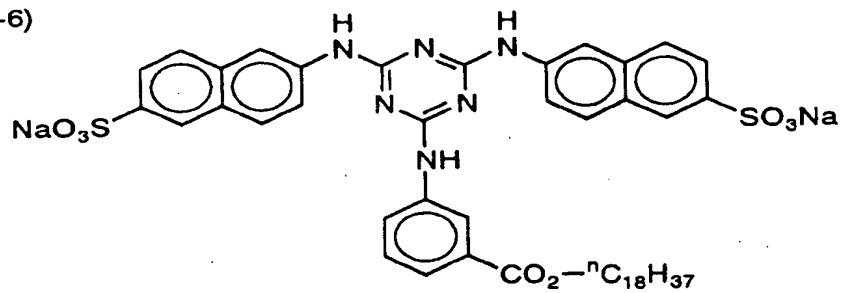
(A-3)

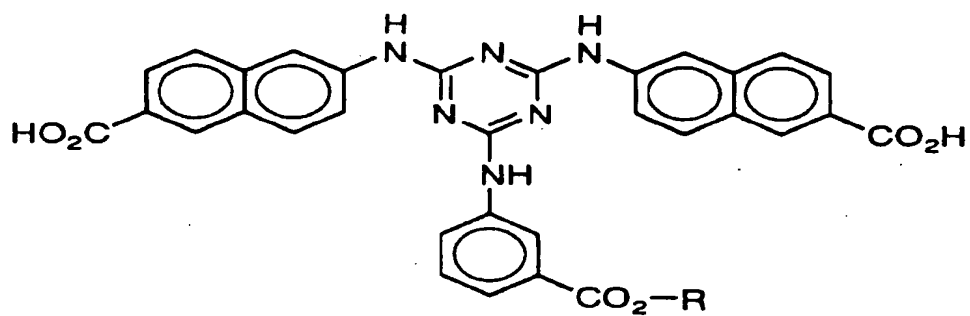


(A-4)

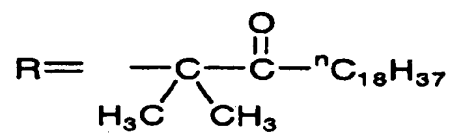


(A-6)

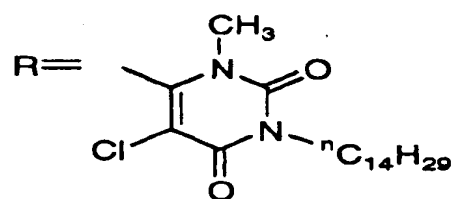




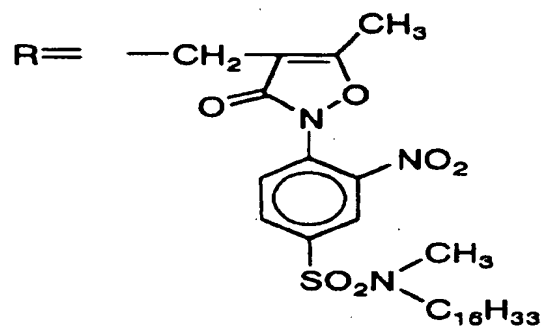
(A-7)



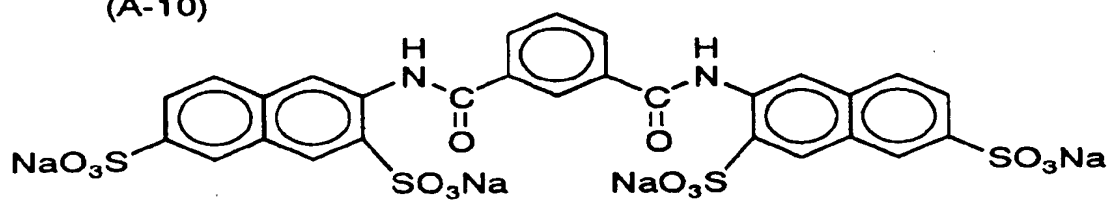
(A-8)



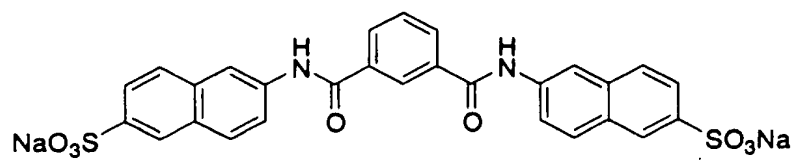
(A-9)



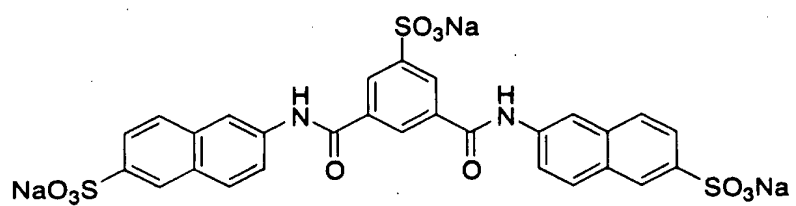
(A-10)



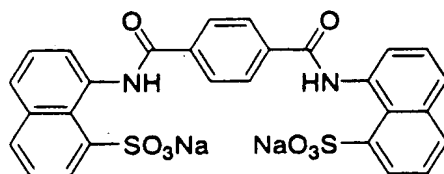
B-1)



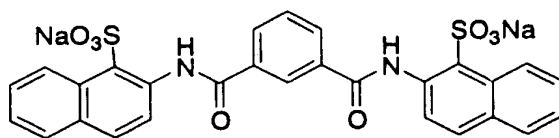
B-2)



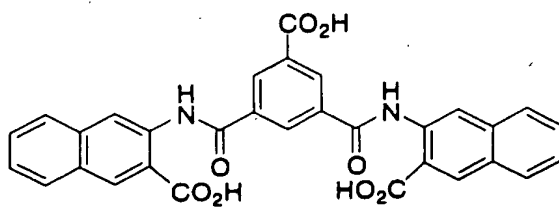
B-3)



B-4)

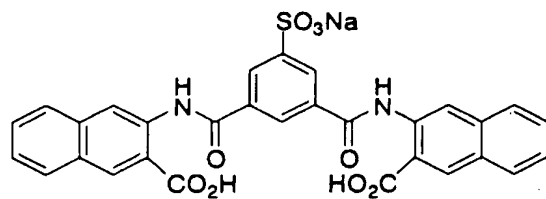


B-5)

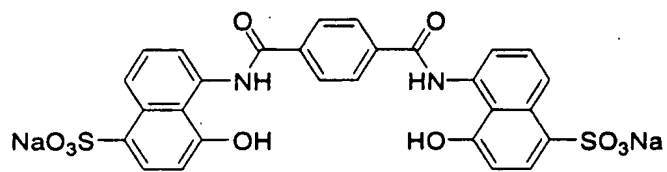




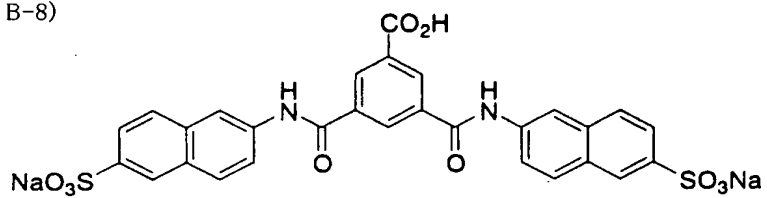
B-6)



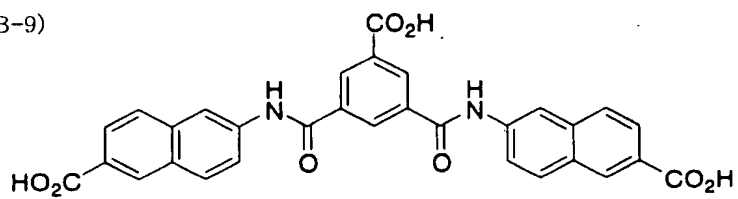
B-7)



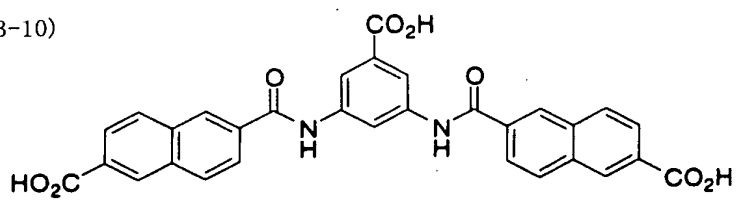
B-8)



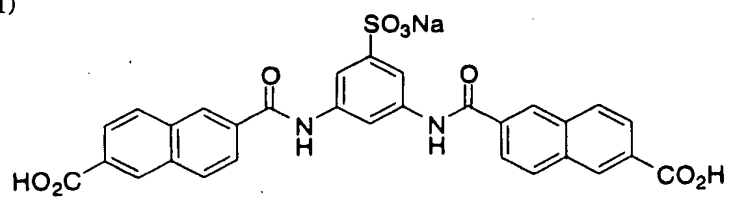
B-9)



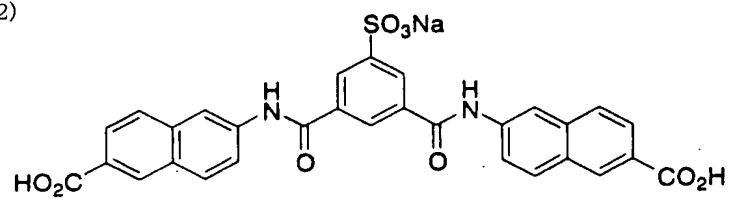
B-10)



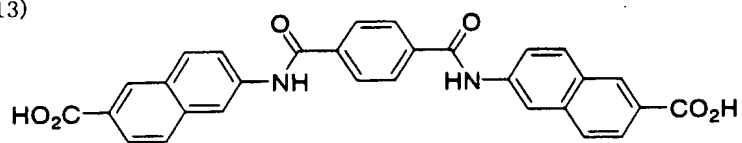
B-11)



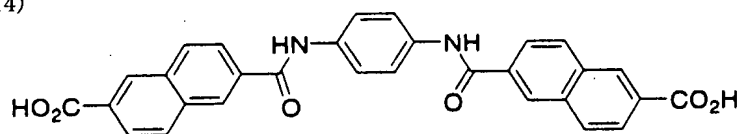
B-12)



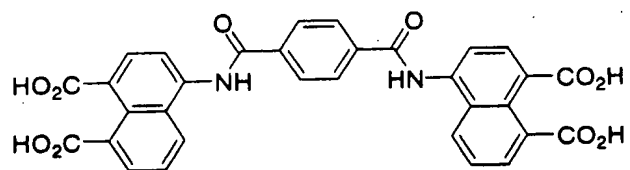
B-13)



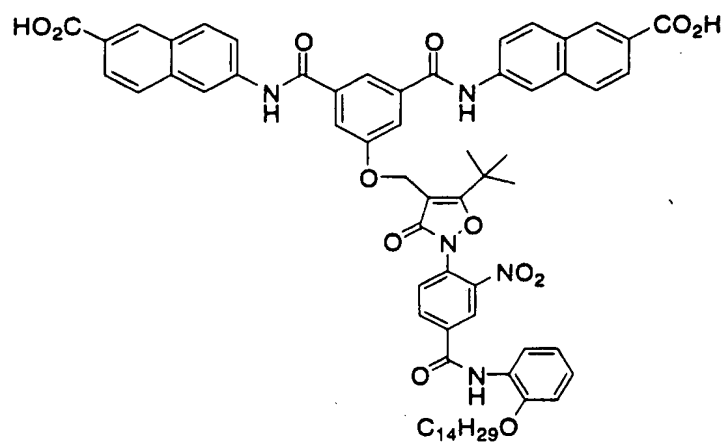
B-14)



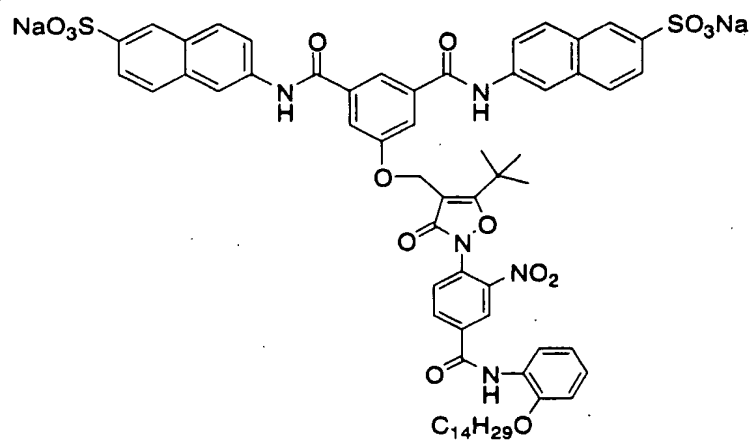
B-15)



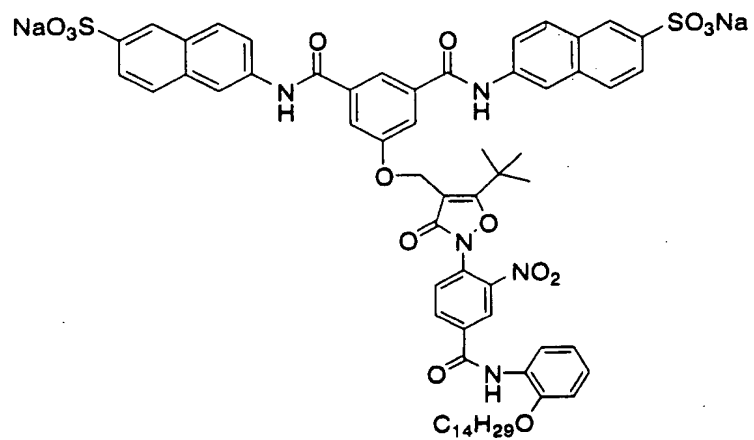
B-16)



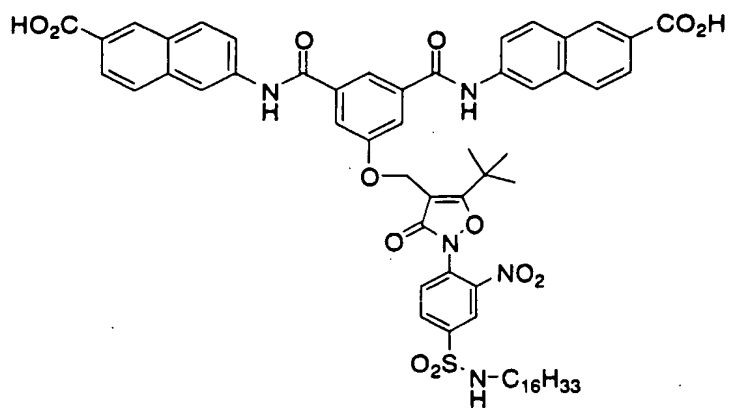
B-17)



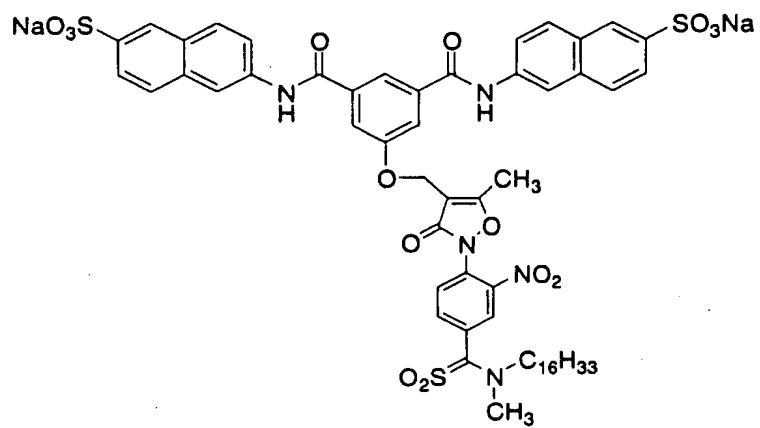
B-18)



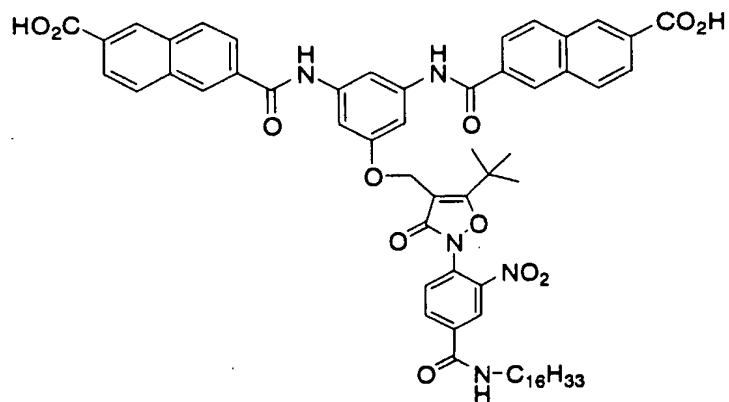
B-19)



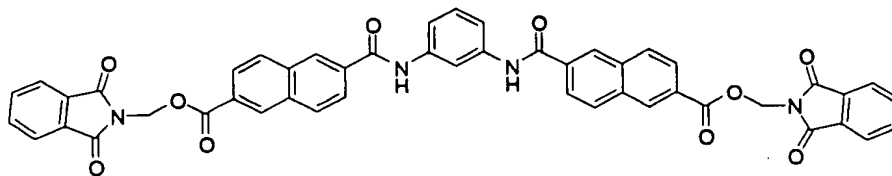
B-20)



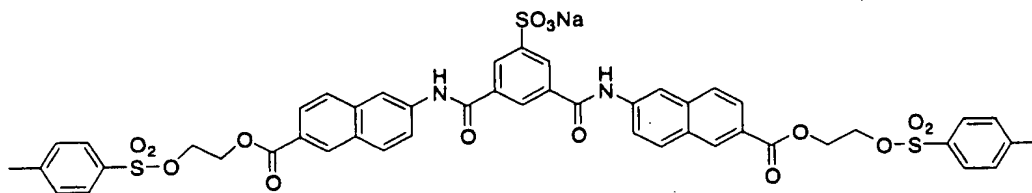
B-21)



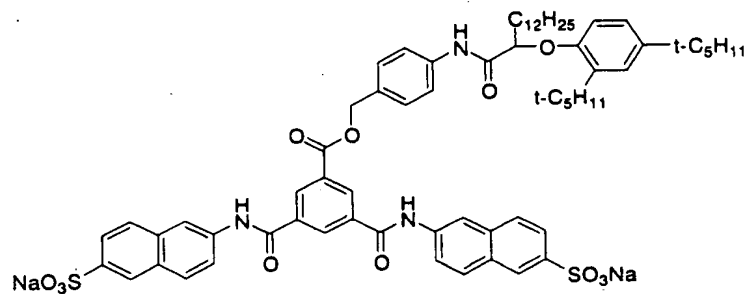
B-22)



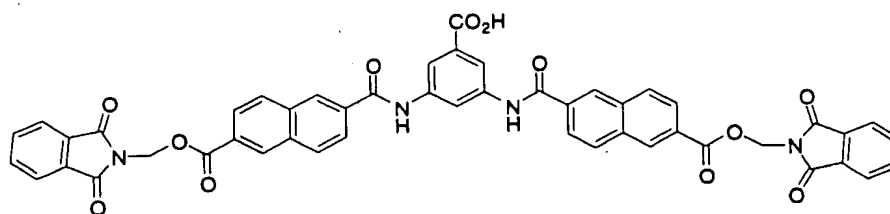
B-23)



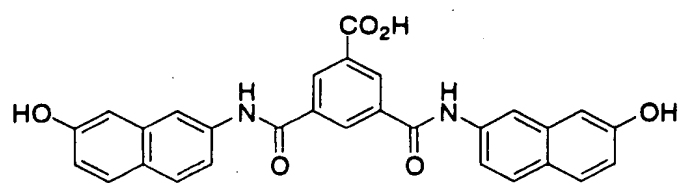
B-24)



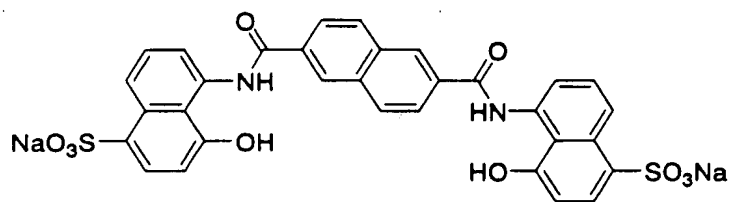
B-25)



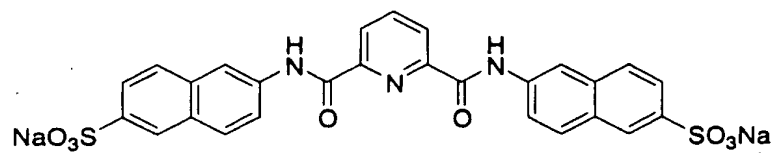
B-26)



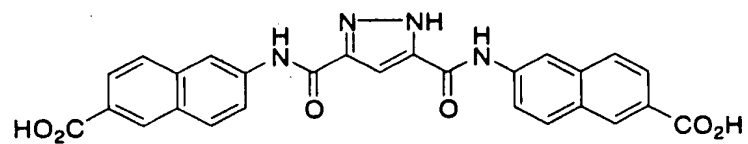
B-27)



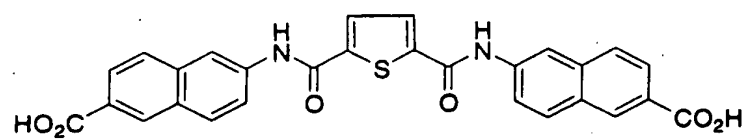
B-28)



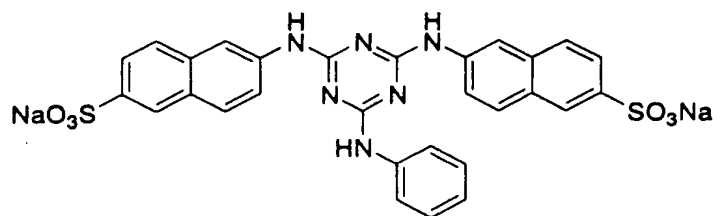
B-29)



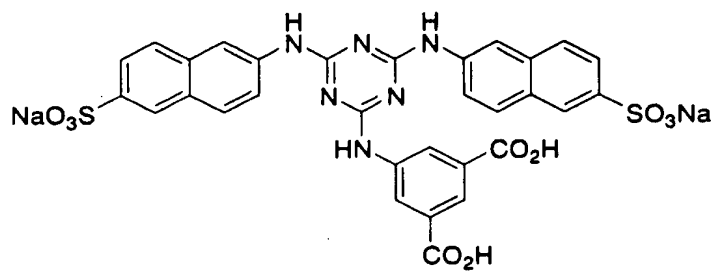
B-30)



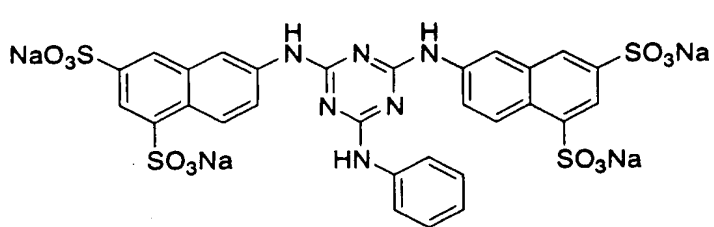
C-1)



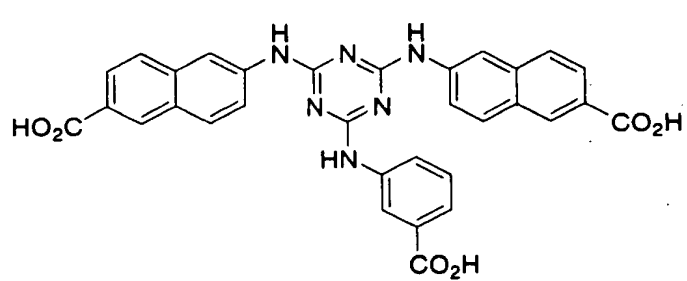
C-2)



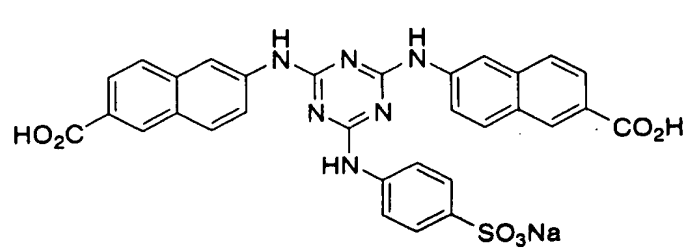
C-3)



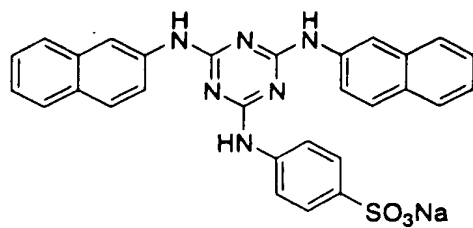
C-4)



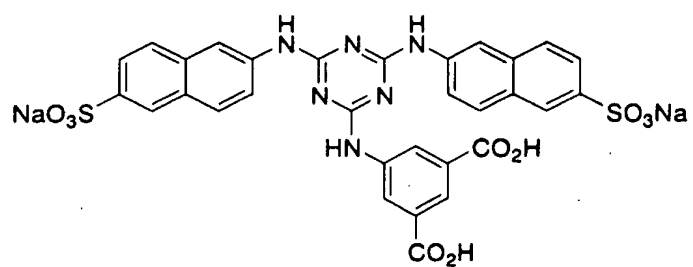
C-5)



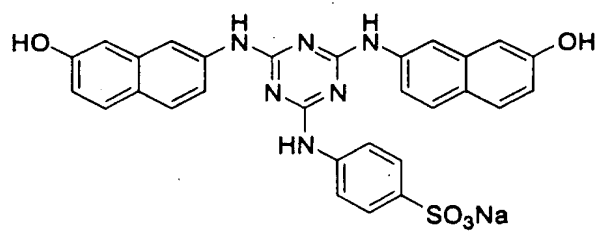
C-6)



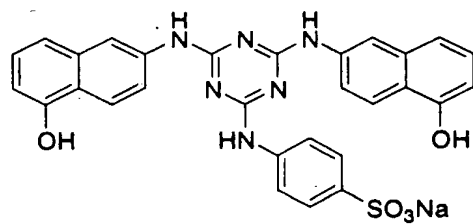
C-7)



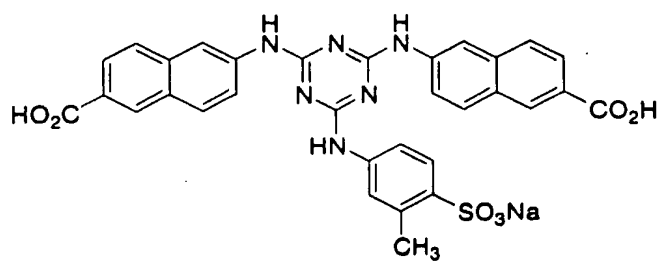
C-8)



C-9)

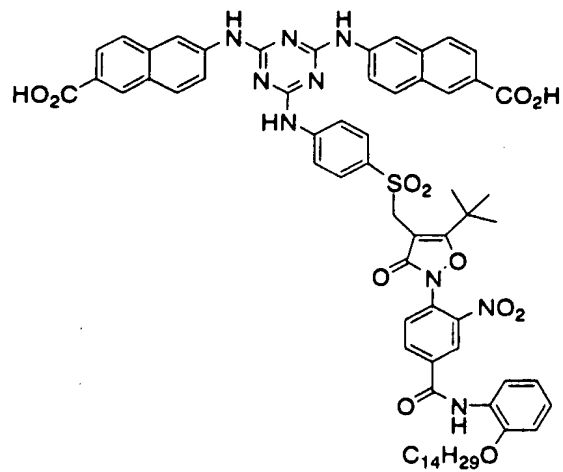


C-10)

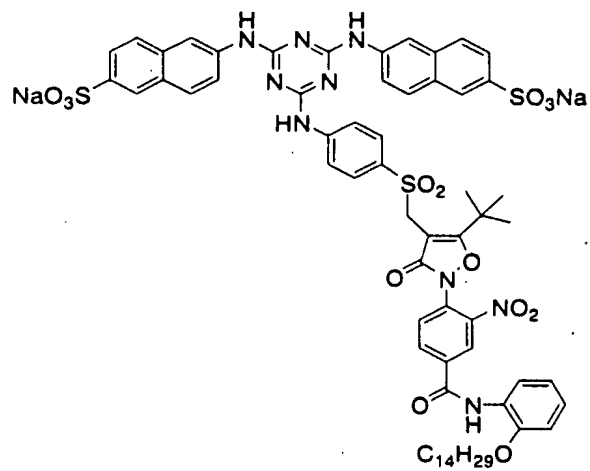




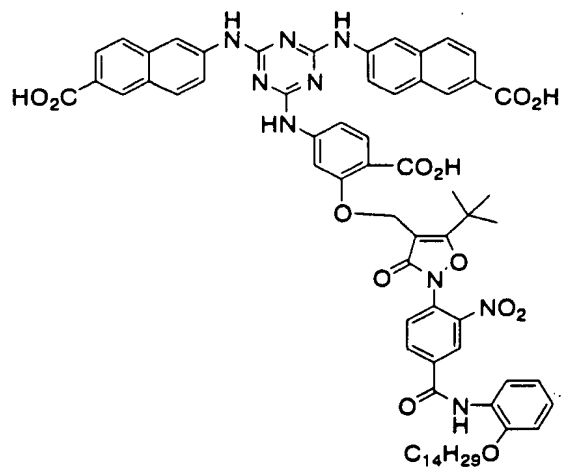
C-11)



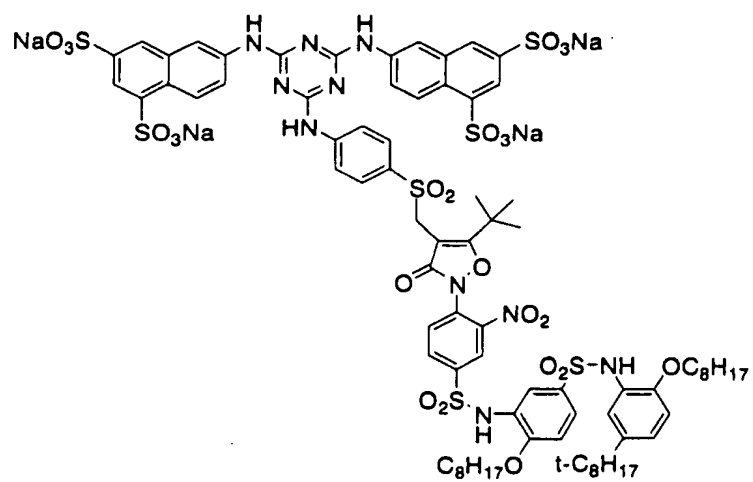
C-12)



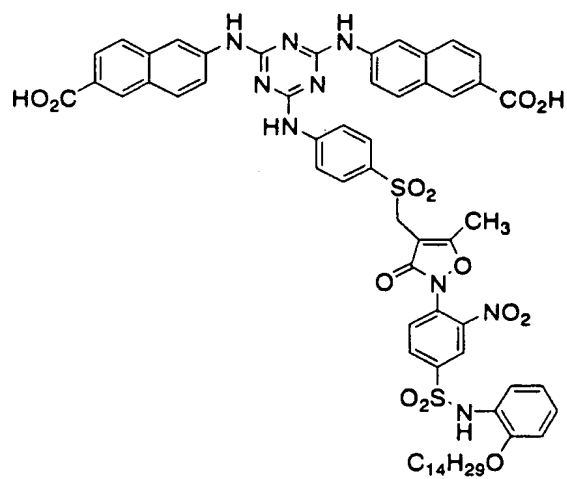
C-13)



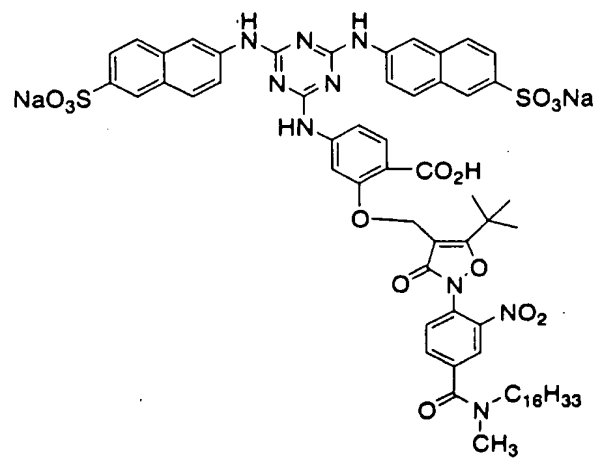
C-14)



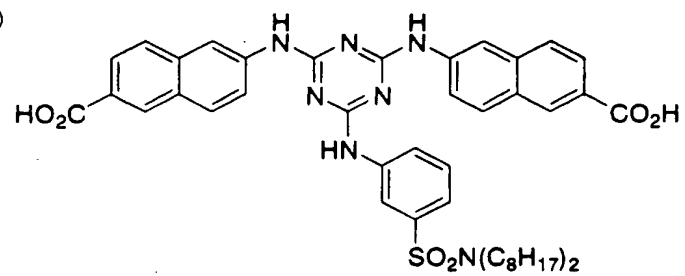
C-15)



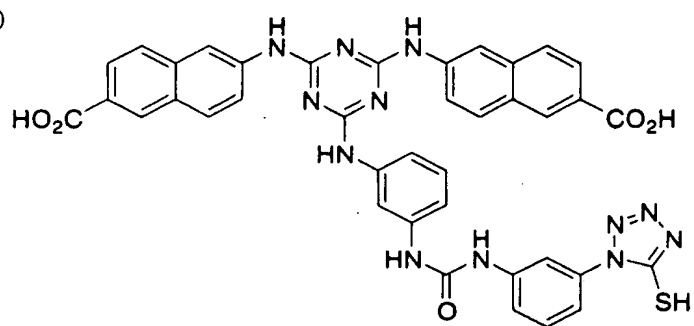
C-16)



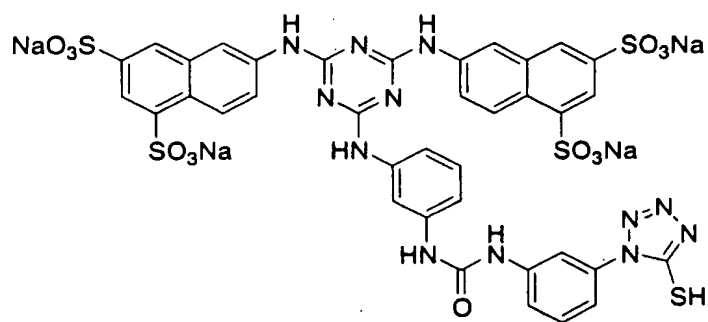
C-17)



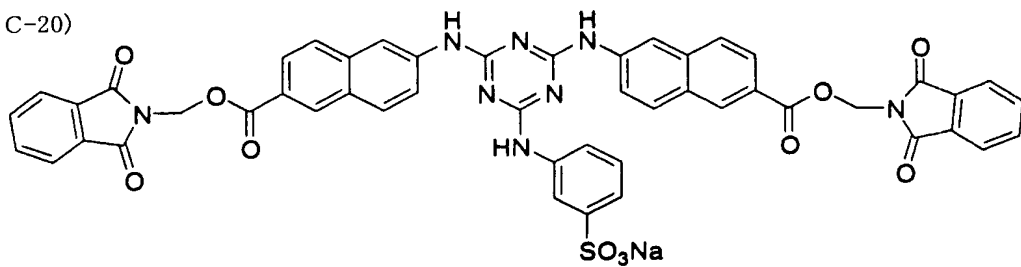
C-18)



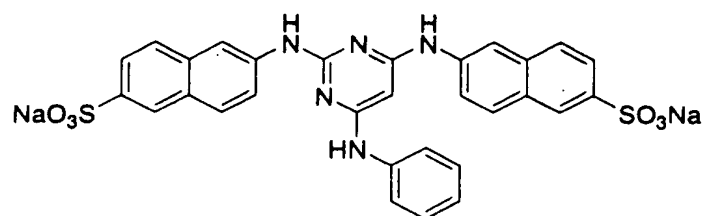
C-19)



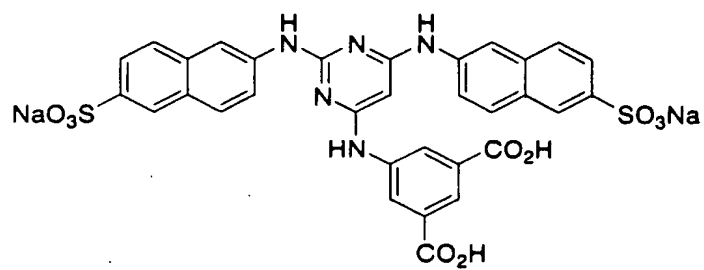
C-20)



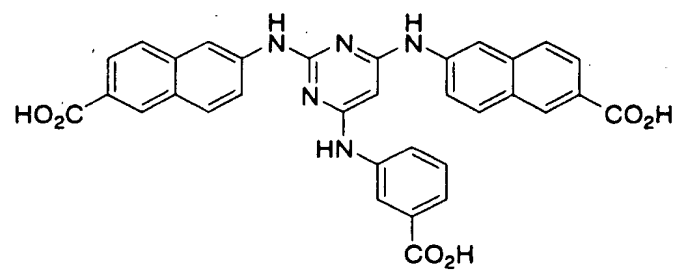
D-1)



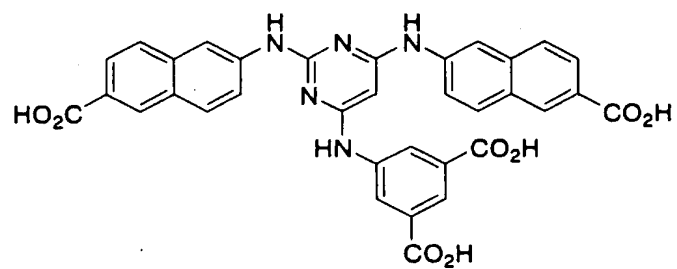
D-2)



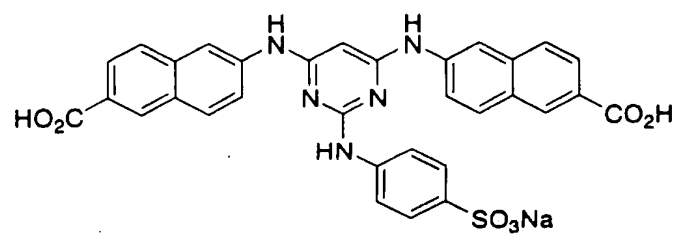
D-3)



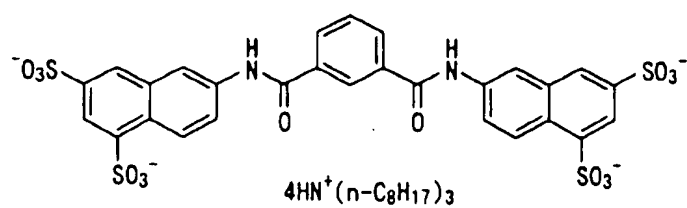
D-4)



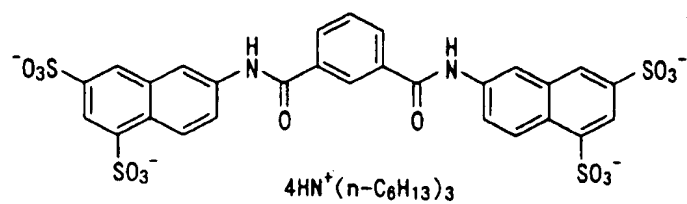
D-5)



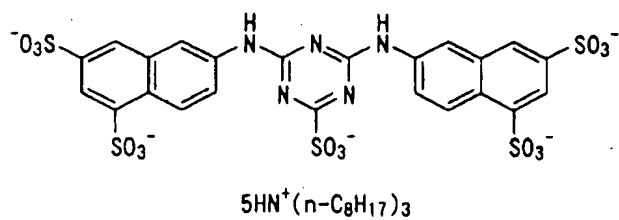
E-1)



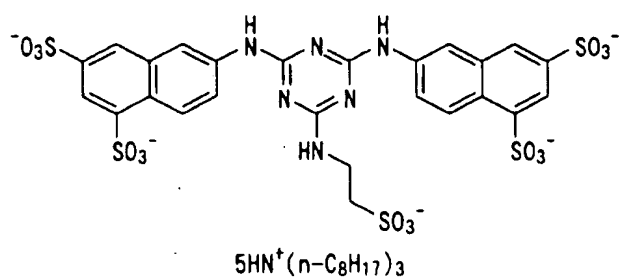
E-2)



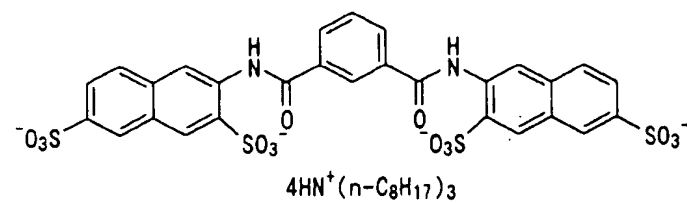
E-3)



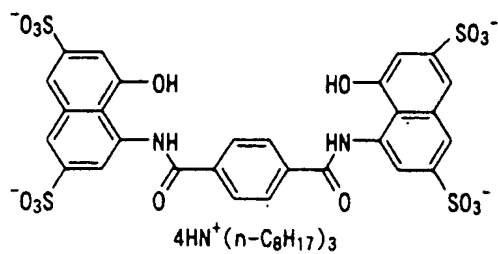
E-4)



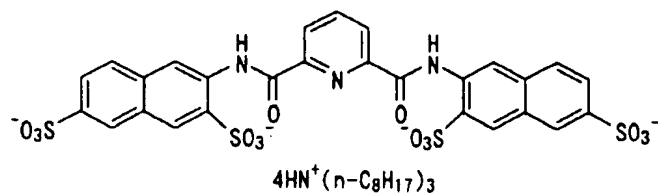
E-5)



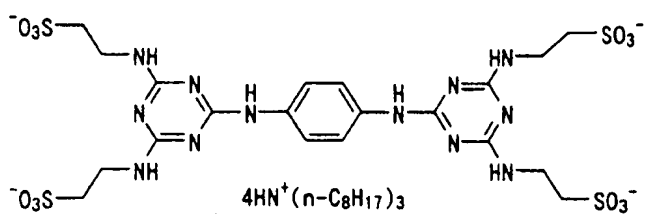
E-6)



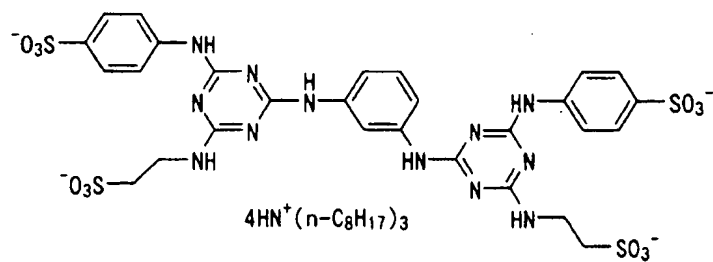
E-7)



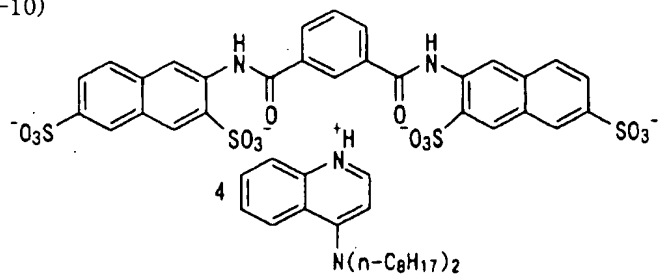
E-8)

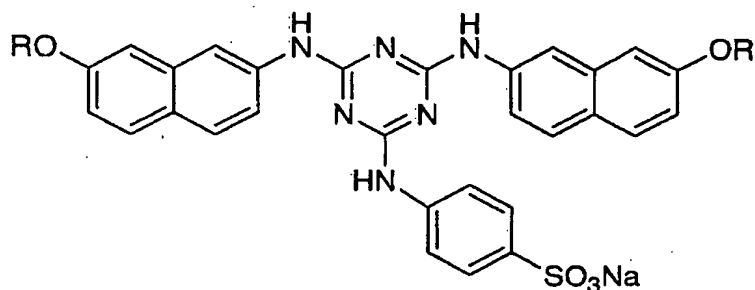


E-9)



E-10)





F-1)  $R=CH_3$

F-2)  $R=-(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

本発明の化合物は、前述の文献（１）で挙げた文献・特許、及び国際公開WO 97/19916号パンフレット等に記載の方法に基づいて合成することができる。

なお、本発明の化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本明細書では可能性のある全ての立体異性体を示しており、本発明においては複数の立体異性のうち１つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。本発明の化合物は１種を用いても複数を併用しても良く、用いる化合物の数と種類は任意に選ぶことができる。

また、本発明の化合物は１つのまたは複数の任意の残色低減方法や残色低減効果を有する化合物と併用することもできる。このときも用いる方法や含有させる化合物の数と種類は任意に選ぶことができる。

本発明の残色低減剤をハロゲン化銀写真感光材料に含有する場合に、特に好ましく用いることができる。このような場合、特に、高い残色低減効果を得ることができる。また、本発明の色素発色団が多層吸着したハロゲン化銀写真感光材料の残色だけを改良することができる点でも好ましい。

なお、本発明においては、上記のように残色低減剤をハロゲン化銀写真感光材料に含有する場合が好ましいが、例えば、色素発色団が多層吸着したハロゲン化銀写真感光材料(残色低減剤を有する場合、有しない場合)を、本発明の残色低減

剤を含有する写真処理液で処理することで、接触させる画像形成方法も用いることができる。

残色低減剤を含む処理液としては、現像液、漂白液、定着液、水洗液等、いずれでも良いが、好ましくは漂白液、定着液、水洗液に含まれる場合であり、さらに好ましくは定着液、水洗液に含まれる場合である。

また、残色低減剤を接触させる形態（画像形成方法）としては、この他にもいかなる形態でも良く、残色低減剤を含む溶液をハロゲン化銀写真感光材料に、スプレーやラインジェットによる噴霧、ローラーやシートによる塗布、シートとの接着、通常の写真処理工程と同様の浸漬などいかなる方法で接触させてもよい。ここでシートとは、残色低減剤を含む溶液を保持させることのできる高分子繊維布をさす。残色低減剤を含む溶液の濃度は $0.005 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.02 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ である。残色低減剤を含有する処理組成物が水または他の処理組成物で希釈されたのち使用される場合、処理組成物中の濃度は使用液での濃度に濃縮倍率を掛けた値である。

また、本発明の化合物を含んだハロゲン化銀写真感光材料を、写真処理する場合において、公知の残色を低減する化合物を含んだ処理液で処理してもよい。具体的には、例えばビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸化合物（例えば、公知もしくは市販のジアミノスチルベン系蛍光増白剤を用いることができる。公知のビストリアジニルジアミノスチルベンジスルホン酸化合物としては、例えば特開平6-329936号、同7-140625号、同10-104809号または特開2001-281823号のいずれかの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物は例えば「染色ノート」第19版（色染社）P. 165～P. 168に記載されており、ここに記載されている製品のなかでも Blankophor BSUliq、Blankophor REU、Tinopal MSP または Hakkol BRK が好ましい。また特開平3-73948号公報や米国特許第6,153,364号明細書に記載の化合物も併用することができる。）を含む処理液を用いても良い。

本発明の残色を低減させる化合物を含んだハロゲン化銀写真感光材料の作成に



において、残色低減剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

乳化分散法としては、高沸点有機溶媒（低沸点有機溶媒の併用も可）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が用いられる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号等に記載されている。また、ポリマー分散法の1つとしてラテックス分散法の具体例が米国特許第4, 199, 363号、西独特許（OLS）第2, 541, 274号、特公昭53-41091号、欧州特許出願公開第0, 727, 703号、同第0, 727, 704号等の各明細書に記載されている。さらに、有機溶媒可溶性ポリマーによる分散法が国際公開第WO88/723号パンフレットに記載されている。

水中油滴分散法に用いることのできる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等）、リン酸またはホスホン酸エステル類（例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等）、脂肪酸エステル類（例えば、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、クエン酸トリブチル等）、安息香酸エステル類（例えば、安息香酸2-エチルヘキシル、安息香酸ドデシル等）、アミド類（例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジメチルオレインアミド等）、アルコールまたはフェノール類（例えば、イソステアリアルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール等）、アニリン類（例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン等）、塩素化パラフィン類、炭化水素類（例えば、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン等）、カルボン酸類（例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) 酪酸等）などが挙げられる。また、補助溶媒として沸点が30℃以上160℃以下の有機溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド等）を併用してもよい。高沸点有機溶媒は本発明の化合物に対して、質量比で0~10倍量、好ましくは0~4倍量、用いるのが好ましい。

また、乳化分散物状態での保存時の経時安定性改良、乳剤と混合した塗布用最終組成物での写真性能変化抑制・経時安定性改良等の観点から必要に応じて乳化分散物から、減圧蒸留、ヌードル水洗あるいは限外ろ過などの方法により補助溶媒の全て又は一部を除去することができる。

この様にして得られる親油性微粒子分散物の平均粒子サイズは、 $0.04 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.08 \sim 0.20 \mu\text{m}$ である。平均粒子サイズは、コールターサブミクロン粒子アナライザーmodel N4（商品名、コールターエレクトロニクス社）等を用いて測定できる。

また、固体微粒子分散法としては、本発明の化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えば、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが通常は $1 \sim 1000 \text{ppm}$ の範囲である。感光材料中のZrの含有量が銀 $1\text{g}$ 当り $0.5\text{mg}$ 以下であれば実用上差し支えない。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない固体分散物を得る目的で、水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることができる。このような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』（梶内俊夫、薄井洋基著、1991、信山社出版（株）、p.357～p.403）、『化学工学の進歩 第24集』（社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、槇書店、p.184～p.185）等に詳しい。

本発明の残色を低減させる化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料中のハロゲン

化銀乳剤層だけでなく、それ以外の層（下塗り層、中間層、保護層などの非感光性層）に添加することができる。本発明化合物をハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるには、それらを直接どの層の乳剤に分散してもよいし、あるいは水、メタノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、乳剤に添加する時期は、乳剤調製から塗布直前までのいかなる段階であってもよい。

本発明の残色低減剤のハロゲン化銀乳剤層への添加は、水に溶解させて、乳剤調製時に添加するのが好ましい。好ましい添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-5} \sim 1$  モル、より好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$  モルである。

本発明の残色を低減させる化合物は 2 種以上を併用して用いてもよい。この場合、それらの化合物は、同一層に添加しても別層に添加してもよい。

本発明において、色素発色団は、色素化合物の一部の部分構造として存在してもよいし、色素発色団のみで色素化合物を形成してもよい。後者の場合、色素発色団は色素化合物を表す。色素発色団を含む色素化合物は増感色素として好ましく用いることができる。

本発明における色素発色団について以下の発色団文献（1）で説明する。

・発色団文献（1）

ここで述べた発色団とは、理化学辞典（第五版、岩波書店、1998年）、1052 頁に記載されている分子の吸収帯の主な原因となる原子団を意味し、例えば  $C=C$ 、 $N=N$  などの不飽和結合を持つ原子団など、いかなる原子団も可能である。

色素発色団として具体的には、例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3 核メロシアニン色素、4 核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノ色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジ

ン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられる。

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのメチン色素発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

これらの色素の詳細については、下記の色素文献(2)に記載されている。

#### ・色素文献(2)

エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズーシアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Scienc

e Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

さらに説明を加えると、RD 1 7 6 4 3の23～24頁、RD 1 8 7 1 6の648頁右欄～649頁右欄、RD 3 0 8 1 1 9の996頁右欄～998頁右欄、欧州特許第0 5 6 5 0 9 6 A 1号の第65頁7～10行、に記載されているものを好ましく用いることができる。また、米国特許第5, 7 4 7, 2 3 6号（特に第30～39頁）、米国特許第5, 9 9 4, 0 5 1号（特に第32～43頁）、米国特許第5, 3 4 0, 6 9 4号（特に第21～58頁、但し、(XI)、(XII)、(XIII)に示されている色素において、 $n_{12}$ 、 $n_{15}$ 、 $n_{17}$ 、 $n_{18}$ の数は限定せず、0以上の整数（好ましくは4以下）とする。）に記載されている、一般式及び具体例で示された部分構造、又は構造を持つ色素も好ましく用いることができる。

次に、本発明における多層吸着について説明を加える。本発明において分光増感色素で光吸収率を向上させる技術、特に増感色素の多層吸着技術と併用することが好ましい。多層吸着とは、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が一層より多く吸着（別の表現をすると、積層）していることを意味する。

具体的には、例えば、分子間力を利用することで増感色素をハロゲン化銀粒子表面へ一層飽和被覆量より多く吸着させたり、複数の色素発色団からなる化合物（いわゆる多発色団色素化合物、又は連結型色素）（該化合物において複数の色素発色団は共役していない方が好ましい）をハロゲン化銀粒子に吸着させる方法などが挙げられ、以下に示した多層吸着関連文献（3）の中に記載されている。

#### ・多層吸着関連文献（3）

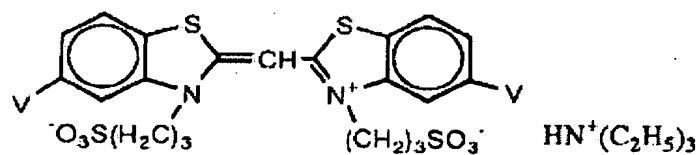
特開平10-239789号、特開平11-133531号、特開2000-267216号、特開2000-275772号、特開2001-75222号、特開2001-75247号、特開2001-75221号、特開2001-75226号、特開2001-75223号、特開2001-255615号、特開2002-23294号、特開平10-171058号、特開平10-186559号、特開平10-197980号、特開2000-81678号、特開2001-5132号、特開2001-166413号、特開2002-49113号、特開昭64-91134号、特開平10-110107号、特開平10-171058号、特開平10-226758号、特開平10-307358号、特開平10-307359号、特開平10-310715号、特開2000-231174号、特開2000-231172号、特開2000-23

1173号、特開2001-356442号、欧州特許第0985965A号、欧州特許第0985964A号、欧州特許第0985966A号、欧州特許第0985967A号、欧州特許第1085372A号、欧州特許第1085373A号、欧州特許第1172688A号、欧州特許第1199595A号、欧州特許第887700A1号。

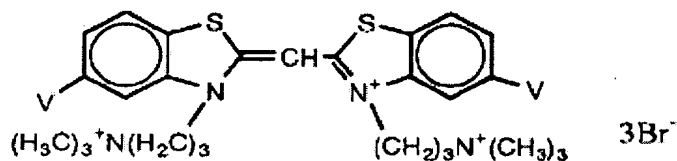
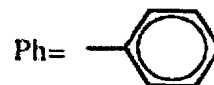
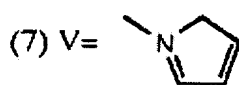
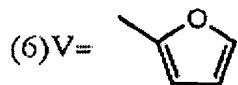
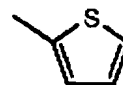
更に、特開平10-239789号、特開2001-75222号、特開平10-171058号に記載されている技術と併用することが好ましい。

本発明においてハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているとは、ハロゲン化銀粒子表面に色素発色団が一層より多く吸着したハロゲン化銀乳剤を指し、該乳剤に添加される色素のうち、ハロゲン化銀粒子表面の色素占有面積が最も小さい色素によって到達する単位表面積あたりの飽和吸着量を一層飽和被覆量とし、この一層飽和被覆量に対して色素発色団の単位面積あたりの吸着量が多い状態をいう。また、吸着層数は一層飽和被覆量を基準とした時に単位粒子表面積あたりの色素発色団の吸着量を意味する。ここで、多発色団色素化合物の場合には、各々連結しない状態での個々の色素発色団を有する色素の色素占有面積を基準とすることができる。例えば、連結部位をアルキル基やアルキルスルホン酸基に変更した、一つの色素発色団を有する色素を挙げることができる。

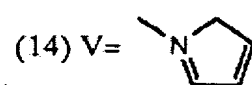
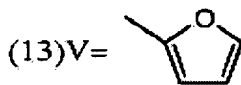
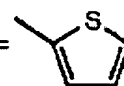
次に、発明の実施の形態の説明で詳細に述べた、上述の多層吸着に用いる好ましい色素の具体例を以下に示す。もちろん、本発明はこれらに限定されるものではない。



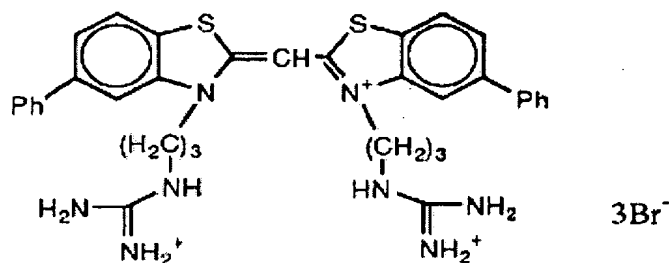
(1) V=Cl (2) V=Ph (3) V=CONHPh (4) V=Br (5) V=



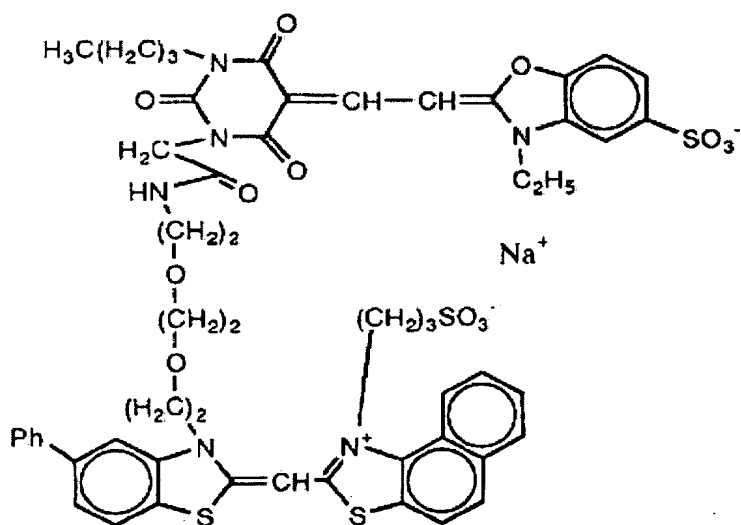
(8) V=Cl (9) V=Ph (10) V=CONHPh (11) V=Br (12) V=

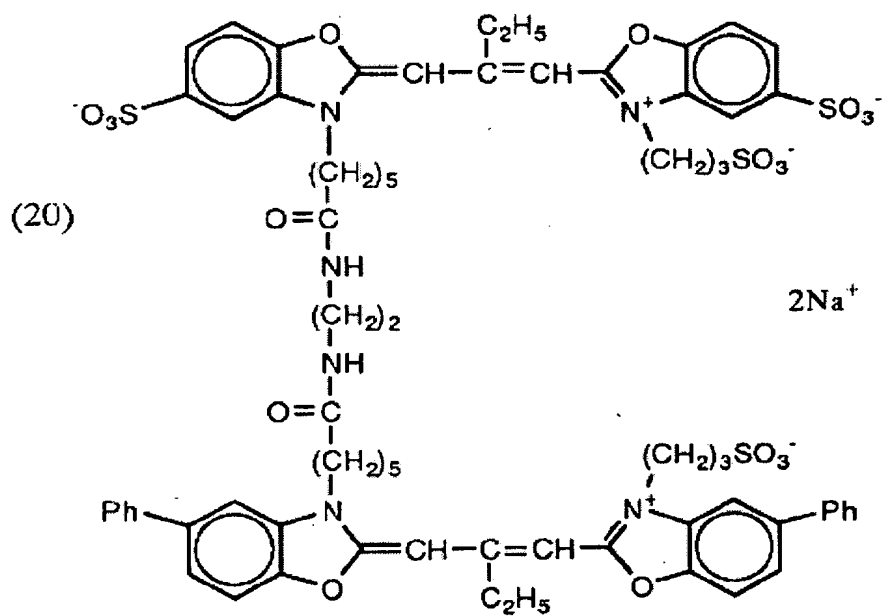
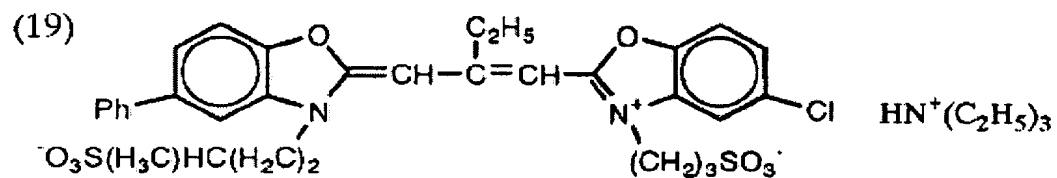
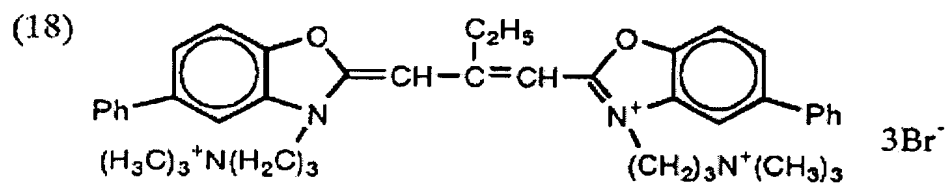
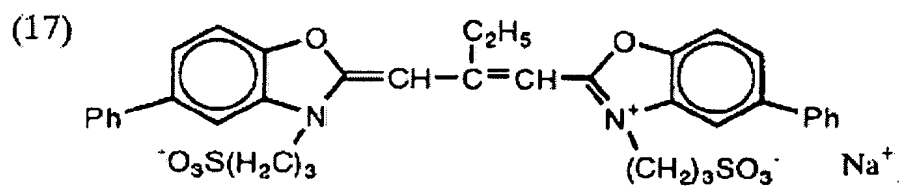


(15)



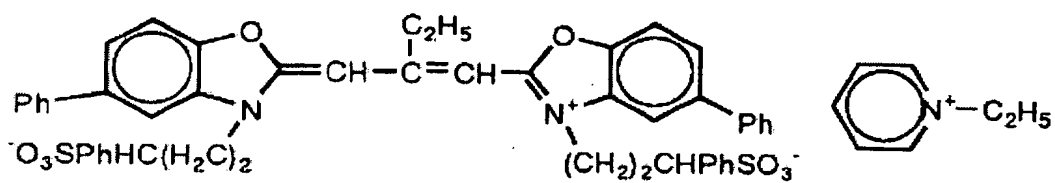
(16)



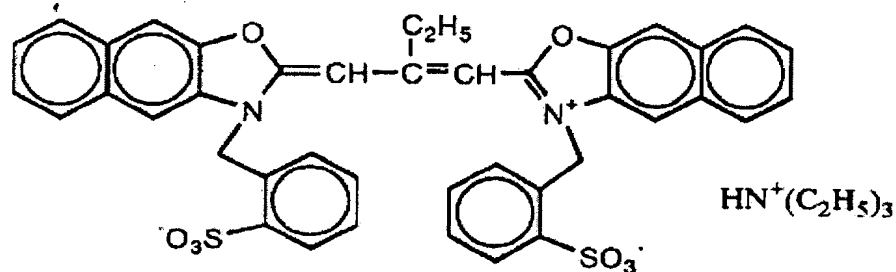




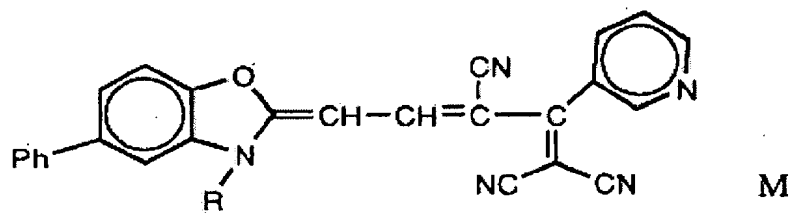
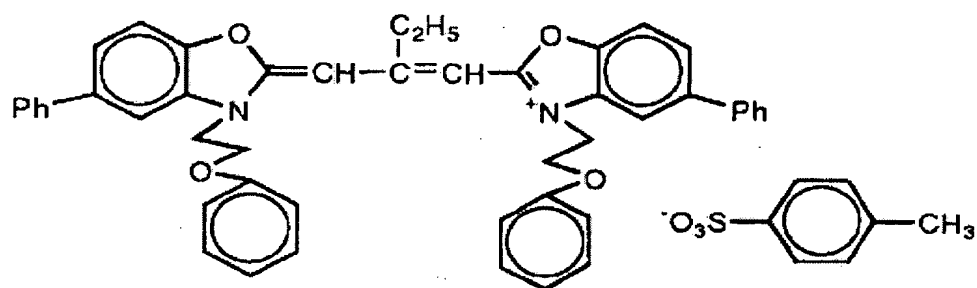
(21)



(22)

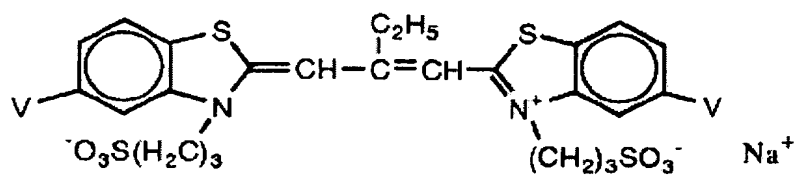


(23)

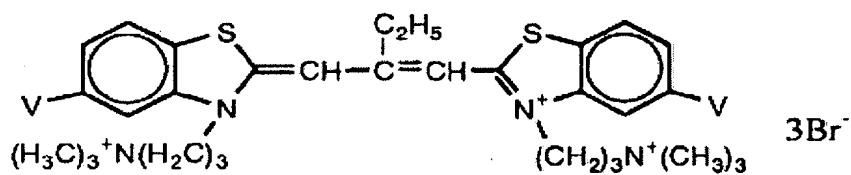
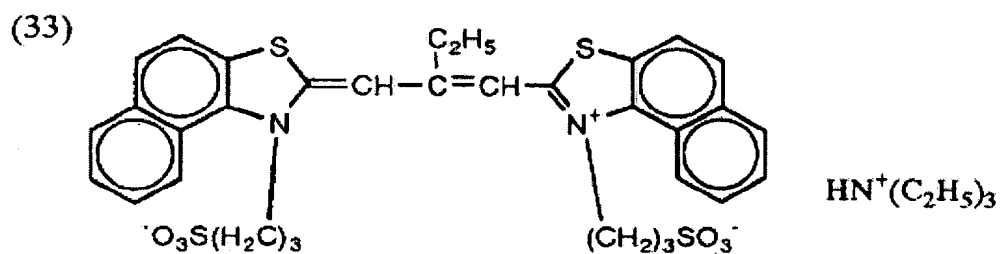
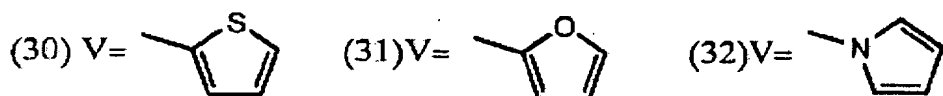


(24)  $R=(CH_2)_3SO_3^-$ ,  $M=HN^+(C_2H_5)_3$

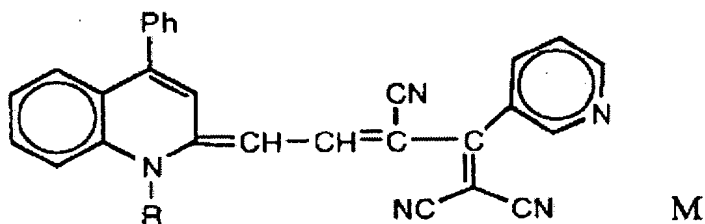
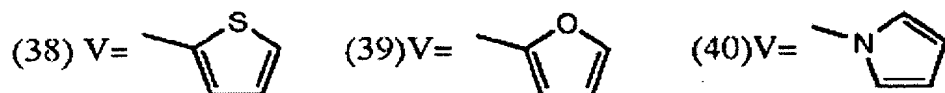
(25)  $R=(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ ,  $M=Br^-$



(26)  $\text{V}=\text{Cl}$  (27)  $\text{V}=\text{Ph}$  (28)  $\text{V}=\text{CONHPh}$  (29)  $\text{V}=\text{Br}$

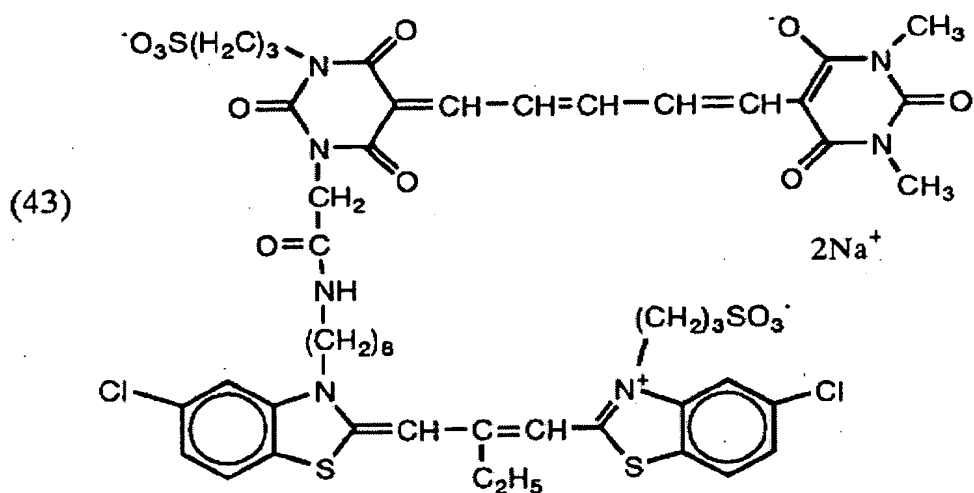


(34)  $\text{V}=\text{Cl}$  (35)  $\text{V}=\text{Ph}$  (36)  $\text{V}=\text{CONHPh}$  (37)  $\text{V}=\text{Br}$



(41)  $\text{R}=(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{M}=\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

(42)  $\text{R}=(\text{CH}_2)_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{M}=\text{CH}_3\text{SO}_3^-$



なお、本発明における多層吸着を構成する色素としては、上述の多層吸着関連文献（３）に記載された色素を用いることができる。

本発明の残色を低減させる化合物（以下、単に「本発明の化合物」と略記する場合がある）は、増感色素と引力によって相互作用する場合が好ましく、共有結合以外の引力によって相互に結合している場合がさらに好ましい。以下に、これらの場合について説明する。

相互作用としては、共有結合以外の引力としてはいかなるものでも良いが、例えば、ファン・デル・ワールス（van der Waals）力（さらに細かくは、永久双極子－永久双極子間に働く配向力、永久双極子－誘起双極子間に働く誘起力、一時双極子－誘起双極子間に働く分散力に分けて表現できる。）、電荷移動力（CT）、クーロン力（静電力）、疎水結合力、水素結合力、配位結合力などが挙げられ、これらの結合力は、１つだけ利用することも、また任意のものを複数組み合わせ合わせて用いることもできる。好ましくは、ファン・デル・ワールス力、電荷移動力、クーロン力、疎水結合力、水素結合力であり、さらに好まし

くはファン・デル・ワールス力、クーロン力、疎水結合力、水素結合力であり、より好ましくはファン・デル・ワールス力、クーロン力であり、特に好ましくはファン・デル・ワールス力である。

具体的には、例えば、特開平10-239789に記載されている芳香族基を持つ色素、又は芳香族基を持つカチオン色素とアニオン色素を併用する方法、特開平10-171058号に記載されている多価電荷を持つ色素を用いる方法、特開平10-186559号に記載されている疎水性基を持つ色素を用いる方法、特開平10-197980号に記載されている配位結合基を持つ色素を用いる方法、特開2001-5132号に記載されている3核性塩基性核を持つ色素を用いる方法、特開2001-13614号に記載されている特定の親疎水性を持つ色素を用いる方法、特開2001-75220号に記載されている特定の分子内塩基型の色素を用いる方法、特開2001-75221号に記載されているシアニン以外の特定の色素を用いる方法、特開2001-152038号に記載されている特定のpKaの酸解離性基を持つ色素を用いる方法、特開2001-166413号、特開2001-323180号、特開2001-337409号に記載されている特定の水素結合基を持つ色素を用いる方法、特開2001-209143号に記載されている特定の蛍光量子収率を持つ色素を用いる方法、特開2001-264913号に記載されている特定の消色する色素を用いる方法、特開2001-343720号に記載されているゲル状マトリックスに含まれる色素を用いる方法、特開2002-23294号に記載されている特定の赤外色素を用いる方法、特開2002-99053号に記載されている特定の電位を持つ色素を用いる方法、欧州特許第0985964号、同0985965号、同0985966号、同0985967号、同1085372号、同1085373号、同1172688号、同1199595号に記載されている特定のカチオン色素を用いる方法などが好ましく用いられる。

増感色素との相互作用の程度は、残色を低減させるのに十分な強さであれば、いかなる強さでも良いが、相互作用が強い方が好ましい。相互に結合しているとは、これらの引力によって色素発色団が拘束されていることを意味する。相互作用しているとは、本発明の化合物と増感色素が引力によって相互作用しているこ

とを意味し、引力のエネルギー ( $\Delta G$ ) として好ましくは  $15 \text{ kJ/mol}$  以上、さらに好ましくは  $20 \text{ kJ/mol}$  以上、特に好ましくは  $40 \text{ kJ/mol}$  以上の場合である。上限は特に制限はないが、好ましくは  $5000 \text{ kJ/mol}$  以下、さらに好ましくは  $1000 \text{ kJ/mol}$  以下である。

本発明の化合物と増感色素の引力のエネルギーは、下記の本発明の化合物(DA)と増感色素(dye)の間の式(1)で表わされる会合体形成の平衡の会合定数Kにより見積もることができる。なお、式(1)は、本発明の化合物(DA)と増感色素(dye)の間が1:1の会合体(DA·dye)を形成すると仮定しており、大多数の場合この式で表わすことができる。他の比率で会合体を形成する場合は計算式が変わるが、本質的な違いはないので、本発明では全て1:1の会合体として取り扱うこととする。会合定数は、多くの成書(例えば、香山こう一郎著、「化学熱力学」アグネ技術センター(2002年刊))に記載されている通常の平衡定数の原理により求めることができる。ここでは、測定例を以下に詳細に説明する。



このとき会合体を形成していない本発明の化合物の濃度を[DA]、会合体を形成していない増感色素濃度を[dye]、そして会合体の濃度を[DA·dye]とすると、会合定数Kは式(2)で表される。

$$K = \frac{[\text{DA} \cdot \text{dye}]}{[\text{DA}][\text{dye}]} \quad \text{式(2)}$$

溶液中の本発明の化合物の全濃度を[DA]<sub>0</sub>、溶液中の増感色素の全濃度を[dye]<sub>0</sub>とすると、式(2)は、

$$K = \frac{[\text{DA} \cdot \text{dye}]}{([\text{dye}]_0 - [\text{DA} \cdot \text{dye}])([\text{DA}]_0 - [\text{DA} \cdot \text{dye}])} \quad \text{式(3)}$$

となり、[DA]<sub>0</sub> >> [DA·dye]の場合、

$$K = \frac{[DA \cdot dye]}{([dye]_0 - [DA \cdot dye])[DA]_0} \quad \text{式 (4)}$$

と近似できる。これより、会合体濃度 $[DA \cdot dye]$ は式 (5) で表される。

$$[DA \cdot dye] = \frac{[DA]_0 K}{1 + [DA]_0 K} [dye]_0 \quad \text{式 (5)}$$

本発明の化合物と増感色素の会合体( $DA \cdot dye$ )の溶液吸収スペクトルは、本発明の化合物を添加しない増感色素単独での溶液吸収スペクトルと比べ変化することから、吸収スペクトルの変化が大きい特定の波長を測定波長として選びその波長での吸光度の変化を測定することができる。

この測定波長における本発明の化合物と増感色素の混合溶液を、例えば、光路長1cmのセルで測定したときの吸光度をAとすると、式 (5) を用いることにより、Aは式 (6) で表される。

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_c [DA \cdot dye] + \epsilon_s ([dye]_0 - [DA \cdot dye]) \\ &= \left\{ \frac{\epsilon_c [DA]_0 K}{1 + [DA]_0 K} + \frac{\epsilon_s}{1 + [DA]_0 K} \right\} [dye]_0 \quad \text{式 (6)} \end{aligned}$$

但し、 $\epsilon_s$  は増感色素単独の測定波長におけるモル吸光係数を表し、 $\epsilon_c$  は会合体の測定波長におけるモル吸光係数を表す。

一方、増感色素単独溶液の測定波長における吸光度 $A_0$ は式 (7) で表される。

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \epsilon_s ([\text{dye}]_0 - [\text{DA} \cdot \text{dye}]) \\
 &= \frac{\epsilon_s}{1 + [\text{DA}]_0 K} [\text{dye}]_0
 \end{aligned}
 \quad \text{式 (7)}$$

式 (6) - (7) より、

$$A - A_0 = \frac{\epsilon_c [\text{DA}]_0 K [\text{dye}]_0}{1 + [\text{DA}]_0 K}
 \quad \text{式 (8)}$$

従って、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{A - A_0} &= \frac{1 + [\text{DA}]_0 K}{\epsilon_c [\text{DA}]_0 K [\text{dye}]_0} \\
 &= \frac{1}{\epsilon_c [\text{dye}]_0 K} \left( \frac{1}{[\text{DA}]_0} \right) + \frac{1}{\epsilon_c [\text{dye}]_0}
 \end{aligned}
 \quad \text{式 (9)}$$

となり、本発明の化合物の溶液中の全濃度の逆数に対して、測定波長での吸光度の変化量の逆数をプロットすると直線が得られることが分かる。この直線の傾きをa、切片をbとすると、

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{1}{\epsilon_c [\text{dye}]_0 K}, \quad b = \frac{1}{\epsilon_c [\text{dye}]_0} \\
 K &= \frac{b}{a}
 \end{aligned}
 \quad \text{式 (10)}$$

となり、会合定数Kは直線の切片÷傾きにより求めることが出来る。

会合定数の具体的な測定条件の一例を以下に述べる。測定に用いた溶媒は、炭酸カリウム38.2g及び重曹4.2gを1Lの水に溶かした溶液(pH=10.05に硫酸で微調整)とメタノールを3対1の割合で混合した溶媒を用いた。この溶媒に下記構造の増感色素1及び本発明の化合物を下表の濃度になるように溶解したサンプルを

作成した。

### 増感色素1

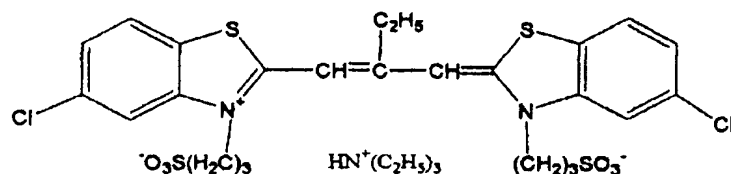


表 1

試料 No.	増感色素 1 濃度 ([dye] <sub>0</sub> )	溶液中の本発明 の化合物全濃度 ([DA] <sub>0</sub> )	溶液中の本発明 の化合物全濃度 の逆数(1/[DA] <sub>0</sub> )
1	$5.0 \times 10^{-6}$	0	—
2	$5.0 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-6}$	$1.59 \times 10^5$
3	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^4$
4	$5.0 \times 10^{-6}$	$3.13 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^4$
5	$5.0 \times 10^{-6}$	$6.25 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^4$
6	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^3$

25℃で各試料の吸収スペクトルを測定し、試料 2～6 の 580nm での吸光度から試料 1 の 570nm での吸光度を減じた値の逆数を求めた。求めた値を溶液中の本発明の化合物全濃度の逆数に対してプロットし、得られた相関直線の切片を傾きで割ることにより、会合定数を求めることができる。

この条件で、本発明の化合物 (C-5) は  $\log K = 4.5$ 、(A-10) は  $\log K = 4.3$  であった。

本発明の化合物の前記  $\log K$  の値は、好ましくは 1～10、さらに好ましくは 3～9、特に好ましくは 4～8 の範囲である。

本発明の化合物の親疎水性は、残色を低減させる増感色素と同じか、より親水性が高い方が好ましい。但し、スルホ基を 2 つ以上を持つ化合物は、親水性が高すぎて、写真処理時の感材からの溶出が速くなりすぎるため好ましくない。さらに、スルホ基を 1 つ持つ化合物も、親水性が高く好ましくない。



親疎水性は、化合物のオクタノール／水分配係数 ( $\log P$ ) により求めることができる。 $\log P$  の概算値 (以下  $\log P$  計算値という) を計算するためのモデルを使用することができ、本発明では、この計算値による  $\log P$  を用いる。

本発明において、Hansch-LeoのCLOGPプログラム (米国Daylight Chemical Information Systems社) (バージョンはアルゴリズム=4.01、フラグメントデータベース=17(\*3)) を使用して、 $\log P$  計算値を算出することができる。

本発明の化合物として好ましくは  $\log P$  計算値が  $-1 \sim 10$  の場合であり、さらに好ましくは  $0 \sim 8$ 、特に好ましくは  $1 \sim 5$  である。

本発明の化合物の  $\log P$  計算値は中性 ( $pH=7$ ) での状態を基準として考える。なお、本発明の化合物のカルボキシ基は、この状態で解離しているものとする。本発明の (C-5) の  $\log P$  計算値は3.4である。

本発明の化合物の  $pK_a$  は以下の方法によって求めたものである。0.01ミリモルの本発明の化合物を溶解したテトラヒドロフラン／水の6:4 (質量比) の溶液100ミリリットル (以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。) に1Nの塩化ナトリウム0.5mLを加え、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら、0.5Nの水酸化カリウム水溶液で滴定する。横軸を水酸化カリウム水溶液の滴下量、縦軸を  $pH$  値とする滴定曲線の変曲点の中央の位置の  $pH$  を  $pK_a$  とした。なお、複数の解離サイトを有する化合物の場合には、複数の変曲点が存在し、複数の  $pK_a$  を求めることができる。また、紫外・可視吸収スペクトルをモニターし、吸収の変化を調べることで変曲点を判定することもできる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、塩化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃臭化銀若しくは塩沃臭化銀乳剤等が用いられるが、迅速処理性の観点からカラーペーパーとしては、塩化銀含有率が95モル%以上で沃化銀が1.0モル%以下である塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましく、更に塩化銀含有率が97モル%以上で沃化銀が0.5モル%以下である塩沃化銀、または塩臭沃化銀乳剤が好ましい。このようなハロゲン化銀乳剤の中でも、ハロゲン化銀粒子のシェル部分に、全銀モルあたりの沃化銀含有率が0.05~0.75モル%、より好ましくは0.1~0.40モル%となる沃化銀含有相お

よび／若しくは全銀モルあたりの臭化銀含有率が0.05～4モル%、より好ましくは0.5～3モル%となる臭化銀含有相を有するものも高感度が得られ、高照度露光適性に優れるため好ましい。

カラーネガとしては、沃臭化銀、沃臭塩化銀、臭塩化銀または沃塩化銀であることが好ましく、さらには沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀よりなることが好ましい。沃塩化銀の場合塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含有率が8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは0モル%である。沃化銀含有率については、粒子サイズの分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の粒子サイズ分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズ分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。また、乳剤の沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合沃化銀分布の構造は、2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有しているもの、球状、板状のような変則的な結晶を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形が挙げられる。好ましくは実質的に{100}面を持つ立方体または14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）または8面体の結晶粒子、または全投影面積の50%以上を、主平面が{100}面または{111}面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子が占めていることが好ましい。平板状粒子の場合、さらに好ましくは全投影面積の50%以上がアスペクト比8以上の粒子で占められ、より好ましくはアスペクト比12以上である。アスペクト比の上限に特に制限はないが、通常200以下、好ましくは100以下である。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体または{100}面または{111}面を主平面とする平板状粒子が好ましく適用される。

この平板粒子の対向する  $\{111\}$  主平面を連結する側面は、全側面の 75% 以下が  $\{111\}$  面から構成されていることが好ましい。ここで全側面の 75% 以下が  $\{111\}$  面から構成されるとは、1 粒子の平板粒子において全側面の 25% よりも高い比率で  $\{111\}$  面以外の結晶学的な面 ( $\{110\}$  面や、より高指数の面) が存在するということである。本発明においては全側面の 70% 以下が  $\{111\}$  面から構成されていると効果が顕著である。平板粒子の全側面の 75% 以下を  $\{111\}$  面にすることは公知の方法で可能である。

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3, 271, 157 号、同第 3, 531, 289 号、同第 3, 574, 628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等の各明細書に記載された (a) 有機チオエーテル類；特開昭 53-82408 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号公報等に記載された (b) チオ尿素誘導体；特開昭 53-144319 号公報に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤；特開昭 54-100717 号公報に記載された (d) イミダゾール類；(e) アンモニア；(f) チオシアネート等があげられる。特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-4}$  モル以上  $1 \times 10^{-2}$  モル以下である。

平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許出願公開第 515894 号明細書等を参考にすることができる。また米国特許第 5, 252, 453 号明細書等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第 4, 680, 254 号、同第 4, 680, 255 号、同第 4, 680, 256 号ならびに同第 4, 684, 607 号明細書等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

本発明においては上述した要件を満足する限りにおいて種々の方法によって調製することが可能である。平板粒子乳剤の調製は通常、核形成、熟成ならびに成長の基本的に 3 工程よりなる。核形成の工程においては米国特許第 4, 713,

320号および同第4, 942, 120号明細書に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、同第4, 914, 014号明細書に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号公報に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる平板粒子乳剤の核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号明細書記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、同第5, 013, 641号明細書記載の高いpHでおこなうことは、本発明において用いる平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。成長工程においては米国特許第5, 248, 587号明細書記載の低温で成長を行うこと、同第4, 672, 027号、および同第4, 693, 964号明細書に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明において用いる平板粒子乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号公報に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

本発明に用いられる乳剤が沃化銀および／若しくは臭化銀を含有する高塩化銀乳剤の場合、沃化物イオンおよび／若しくは臭化物イオンの導入は、沃化物および／若しくは臭化物塩の溶液をそれぞれ単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて沃化物および／若しくは臭化物塩溶液を添加しても良い。後者の場合は、沃化物および／若しくは臭化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、またはヨウ化物および／若しくは臭化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。沃化物および／若しくは臭化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5, 389, 508号明細書に記載される有機分子から沃化物イオンを開裂させることで沃化物を導入することもできる。また別の沃化物イオン源として、微小沃化銀粒子を用いることもできる。本発明に用いられる乳剤が沃化銀および臭化銀を含有する場合、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物および臭化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物および臭化物イオン濃度が減衰していることが好ましい。

本発明に用いられる乳剤が臭化銀局在相を含有する場合、臭化銀含有率におい

て少なくとも10モル%を超える臭化銀富有層を有することが好ましく、特に臭化銀含有率が少なくとも10モル%以上の臭化銀局在相を粒子表面にエピタキシャル成長させてつくることが好ましい。臭化銀局在相の臭化銀含有率が10～60モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1～20モル%の銀から構成されていることが好ましい。さらに好ましくは臭化銀含有率が20～50モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.5～7モル%の銀から構成されているものである。最も好ましくは、臭化銀含有率が30～40モル%であり、かつハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の1～5モル%の銀から構成されているものである。臭化銀富有層の臭化銀含有率の測定は、公知の方法で分析することができる。また、沃化銀富有層を有するハロゲン化銀粒子も同様に好ましいが臭化銀富有層を有することがより好ましい。このような臭化銀富有層の配置は圧力性、処理液組成依存性等の観点から、粒子表面近傍にある必要がある。ここで粒子表面近傍とは、最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子の粒子サイズ（球相当径）の1/5以内の位置のことである。最表面から測って、用いるハロゲン化銀粒子サイズの1/10以内の位置であることが好ましい。臭化銀富有層の最も好ましい配置は、立方体または14面体塩化銀粒子のコーナ一部に、臭化銀含有率において少なくとも10モル%を超える局在相がエピタキシャル成長したものである。

臭化銀局在相中には、塩化第1イリジウム(III)、臭化第1イリジウム(III)、塩化第2イリジウム(IV)、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム(IV)塩、トリオキザラトイリジウム(III)塩、トリオキザラトイリジウム(IV)塩等の第VIII族金属錯イオンを含有させることが好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-9}$ ～ $10^{-2}$ モルが好ましい。

本発明に用いられる乳剤の構造は例えば臭化銀／沃臭化銀／臭化銀からなる3重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでも良い。通常、粉末X線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な2山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそ

をひいたようなX線回折プロフィールを示す。

本発明においては、ハロゲン化銀粒子を形成及び/または成長させる過程で遷移金属イオンを添加し、ハロゲン化銀粒子の内部及び/または表面に金属イオンを組み込むことができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および/または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、りん原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれぞれに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。これらの化合物においてシアン化物イオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は

粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$  モル添加することが最も好ましい。中心金属としてイリジウムを用いた場合に配位子として好ましくは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオンまたは臭化物イオンを用いることが好ましい。イリジウム錯体として具体的に好ましくは、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ 、および  $[\text{IrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  である。これらのイリジウム錯体は粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$  モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアqua錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル添加することが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル添加することである。

また本発明に用いられる乳剤は、ハロゲン化銀乳剤に有用であることが知られている通常のドーパントを用いることができる。通常のドーパントには Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Tl などがある。本発明では、ヘキサシアノ鉄(II)錯体およびヘキサシアノルテニウム錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)が好ましく用いられる。

該金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル以上、かつ  $10^{-3}$  モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1.0 \times 10^{-5}$  モル以上、かつ  $5 \times 10^{-4}$  モル以下であることが更に好ましい。

本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の 50% 以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表

面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に支持体を基準として外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

本発明において上記の錯体は、水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加して粒子形成を行う事により、ハロゲン化銀粒子内に組み込むことが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。さらにこれらの方法を組合せてハロゲン化銀粒子内へ含有させることも好ましい。

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpHが1以上10以下が好ましく、さらに好ましくはpHが3以上7以下である。

本発明において、例えばEP1016902A2、US2002/0042033A、US6319660B1に記載された、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化に有用な化合物を用いる場合が好ましい。

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも好ましいが、特開平4-208936号、同2-125245号、同3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることも出来、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はなく、塩化銀層、塩臭化銀層、臭化銀層、沃塩化銀層、沃臭化銀層に何れに錯体を含有させることも好ましい。

本発明に用いられる乳剤が含有する平板状ハロゲン化銀粒子の平均円相当直径としては0.1~10.0 $\mu$ mであることが好ましく、0.1~5.0 $\mu$ mであ



ることがさらに好ましい。円相当直径とは粒子の平行な主平面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。また、非平板状粒子の場合、平均球相当直径で0.1～5.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.6～2.0  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。球相当直径とは、粒子の体積と等しい体積を持つ球の直径である。これらの範囲が写真乳剤にとって最も感度／粒状比の関係が優れている。平板粒子の場合、平均厚みとしては0.05～1.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで平均円相当直径とは、均一な乳剤から任意に採取した1000個以上の粒子の円相当直径の平均値をいう。平均厚みについても同様である。本発明に用いられる乳剤が含有するハロゲン化銀粒子は、その粒子サイズの分布が単分散であっても多分散であってもよいが、単分散であることが好ましい。また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

本発明において用いる乳剤は、意図的な還元増感によって正孔捕獲性銀核を導入することが好ましい。意図的な還元増感とは還元増感剤を添加することにより行われる還元増感を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し感度を高めることが可能となる。正孔捕獲性銀核を導入する方法としては、ハロゲン化銀乳剤の粒子形成において意図的な還元増感を施すことにより可能となる。

本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

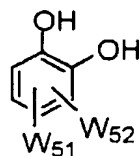
還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好まし

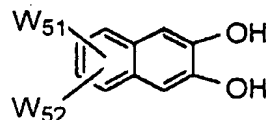
い方法である。

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素、シラン化合物、ボラン化合物、ジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体、ヒドロキシアミン類およびその誘導体などが有効である。本発明において用いる還元増感にはこれらの還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。本発明において好ましい還元増感剤は塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、ヒドロキシアミン類およびその誘導体、ジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体、アスコルビン酸およびその誘導体である。還元増感剤として好ましいジヒドロキシベンゼン類およびその誘導体は一般式(V-1)の化合物および/または一般式(V-2)で表される化合物である。

一般式(V-1)



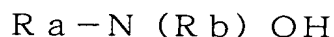
一般式(V-2)



一般式(V-1)および(V-2)において、 $W_{51}$ 、 $W_{52}$ は各々独立にスルホ基または水素原子を表す。但し、 $W_{51}$ 、 $W_{52}$ の少なくとも1つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウム、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシ-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。最も好ましい化合物は4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-ジスルホン酸ジナトリウムである。好ましい添加量は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化するが、一般にはハロゲン化銀1モル当たり0.0005~0.5モル、より好ましくは0.003~0.05モルが用いられる。

還元増感剤として好ましいヒドロキシアミン類及びその誘導体は一般式 (A 1) で表される。

一般式 (A 1)



式中、 $R^a$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基または複素環基を表し、 $R^b$  は水素原子または  $R^a$  で示した基を表す。

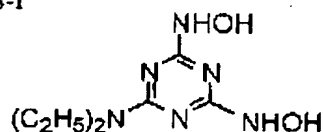
$R^a$  は更に置換基で置換されていてもよい。これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ヒドロキシアミノ基などが挙げられる。

$R^a$  は複素環基であることが好ましく、例えば、1, 3, 5-トリアジン-2-イル、1, 2, 4-トリアジン-3-イル、ピリジン-2-イル、ピラジニル、ピリミジニル、プリニル、キノリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 4-トリアゾール-3-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、ベンズチアゾリル、ベンズオキサゾリル、チエニル、フリル、イミダゾリジニル、ピロリニル、テトラヒドロフリル、モルホリニル、フォスフィノリン-2-イルを表す。

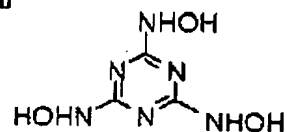
$R^b$  は水素原子、アルキル基が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましい。

一般式 (A 1) で表される化合物の具体例としては、下記の  $RS-I \sim RS-X$  が挙げられる。

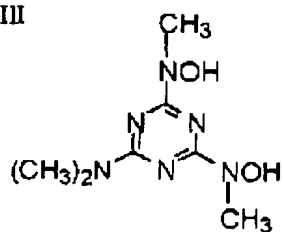
RS-I



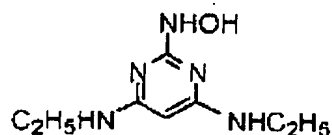
RS-II



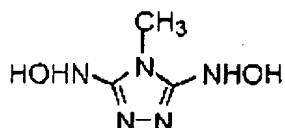
RS-III



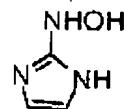
RS-IV



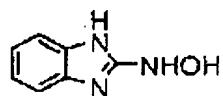
RS-V



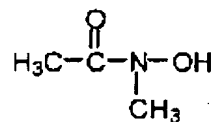
RS-VI



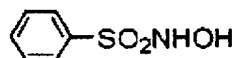
RS-VII



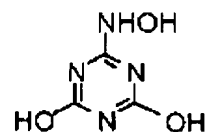
RS-VIII



RS-IX



RS-X



還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、通常ハロゲン化銀 1 モル当り  $10^{-7} \sim 10^{-3}$  モルの範囲が適当である。還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加することができる。

還元増感剤は、あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルホン酸塩などがある。

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

本発明において好ましくは、粒子形成に要する全銀量の50%が添加された後に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。より好ましくは、粒子形成に要する全銀量の70%が添加された後に還元増感剤を添加するこ

とにより、正孔捕獲性銀核を形成する。粒子形成終了時以降に還元増感剤を添加して粒子表面に正孔捕獲性銀核を導入することも本発明においては可能である。粒子形成時に還元増感剤を添加すると、形成された銀核の一部は粒子内部にとどまりえるが一部はしみ出すことにより、粒子表面にも銀核を形成する。本発明においては、このしみ出した銀核を正孔捕獲性銀核として利用することが好ましい。

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基もしくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸およびこれらの塩など）、特開平11-102045号公報の一般式（I）～（III）のいずれかで表される水溶性還元剤は本発明においても好ましく使用される。

本発明のハロゲン化銀粒子は、双晶面間隔が $0.017\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $0.007\sim 0.017\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.007\sim 0.015\mu\text{m}$ である。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでもよいが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は

、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、0.005～5モル%が好ましく、より好ましくは0.1～1モル%である。

本発明の感光材料において、「1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」を含有する場合は好ましい。

これらの化合物として好ましくは以下のタイプ1、2から選ばれる化合物である。

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成反応を経た後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

まずタイプ1の化合物について説明する。

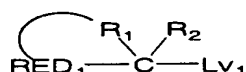
タイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子を放出し得る化合物としては、特開平9-211769号(具体例：28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37)、特開平9-211774号、特開平11-95355号(具体例：化合物INV1～36)、特表2001-500996号(具体例：化合物1～74、80～87、92～122)、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号(具体例：化合物INV1～35)、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの文献に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物が挙げられる。これらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

またタイプ1の化合物で、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物としては、一般式(1) (特開2003-114487号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(2) (特開2003-114487号に記載の一般式(

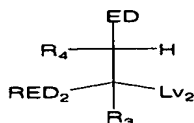
2)と同義)、一般式(3)(特開2003-114488号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(4)(特開2003-114488号に記載の一般式(2)と同義)、一般式(5)(特開2003-114488号に記載の一般式(3)と同義)、一般式(6)(特開2003-75950号に記載の一般式(1)と同義)、一般式(7)(特開2003-75950号に記載の一般式(2)と同義)、一般式(8)(特願2003-25886号に記載の一般式(1)と同義)、または化学反応式(1)(特願2003-33446号に記載の化学反応式(1)と同義)で表される反応を起こしうる化合物のうち一般式(9)(特願2003-33446号に記載の一般式(3)と同義)で表される化合物が挙げられる。またこれらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

以下に各化合物について説明するが、一般式(1)～(11)で表わされる化合物の詳細については、上記文献、及び出願明細書に記載されており、この内容を本明細書に取り入れる。

一般式(1)

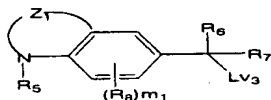


一般式(2)

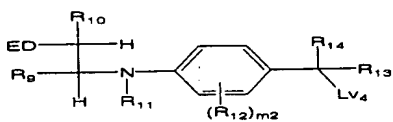


一般式(1)及び(2)中、RED<sub>1</sub>、RED<sub>2</sub>は還元性基を表す。R<sub>1</sub>は炭素原子(C)とRED<sub>1</sub>とともに5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、もしくはヘキサヒドロ体に相当する環状構造を形成しうる非金属原子団を表す。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素原子または置換基を表す。Lv<sub>1</sub>、Lv<sub>2</sub>は脱離基を表す。EDは電子供与性基を表す。

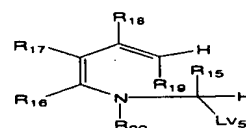
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)

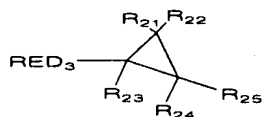


一般式(3)、(4)及び(5)中、Z<sub>1</sub>は窒素原子とベンゼン環の2つの炭素原子とともに6員環を形成しうる原子団を表す。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>は水素原子または置換基を表す。R<sub>20</sub>は水素原子



または置換基を表すが、 $R_{20}$ がアリール基以外の基を表すとき、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ は互いに結合して芳香族環または芳香族ヘテロ環を形成する。 $R_8$ 、 $R_{12}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_1$ は0~3の整数を表し、 $m_2$ は0~4の整数を表す。 $L_{v_3}$ 、 $L_{v_4}$ 、 $L_{v_5}$ は脱離基を表す。EDは電子供与性基を表す。

一般式 (6)

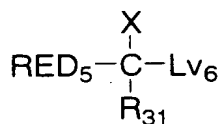


一般式 (7)



一般式 (6) および (7) 中、 $RED_3$ 、 $RED_4$ は還元性基を表す。 $R_{21} \sim R_{30}$ は水素原子または置換基を表す。 $Z_2$ は $-CR_{111}R_{112}-$ 、 $-NR_{113}-$ 、または $-O-$ を表す。 $R_{111}$ 、 $R_{112}$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基を表す。 $R_{113}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

一般式 (8)

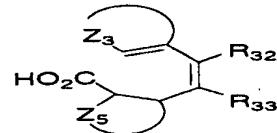


一般式 (8) 中、 $RED_5$ は還元性基でありアリールアミノ基またはヘテロ環アミノ基を表す。 $R_{31}$ は水素原子または置換基を表す。 $X$ はアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。 $Lv_6$ は脱離基でありカルボキシ基もしくはその塩または水素原子を表す。

化学反応式 (1)



一般式 (9)



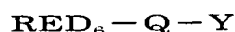
一般式 (9) で表される化合物は脱炭酸を伴う2電子酸化が起こった後に、さらに酸化される事で化学反応式 (1) で表される結合形成反応を起こす化合物である。化学反応式 (1) 中、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ は水素原子または置換基を表す。 $Z_3$ は $C=C$ とともに5員または6員のヘテロ環を形成する基を表す。 $Z_4$ は $C=C$ とともに5員または6員のアリール基またはヘテロ環基を形成する基を表す。 $M$ はラジカル、

ラジカルカチオン、またはカチオンを表す。一般式(9)中、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $Z_3$ は化学反応式(1)中のものと同義である。 $Z_5$ はC-Cとともに5員または6員の環状脂肪族炭化水素基またはヘテロ環基を形成する基を表す。

次にタイプ2の化合物について説明する。

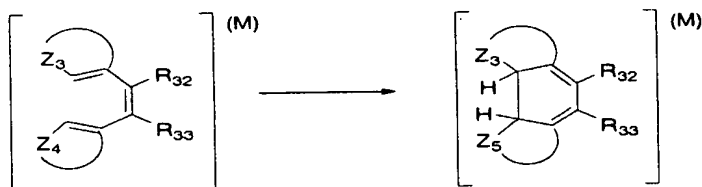
タイプ2の化合物で1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続く結合形成反応を伴って、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物としては、一般式(10)(特開2003-140287号に記載の一般式(1)と同義)、化学反応式(1)(特願2003-33446号に記載の化学反応式(1)と同義)で表される反応を起こしうる化合物であって一般式(11)(特願2003-33446号に記載の一般式(2)と同義)で表される化合物が挙げられる。これらの化合物の好ましい範囲は、引用されている特許明細書に記載の好ましい範囲と同じである。

一般式(10)

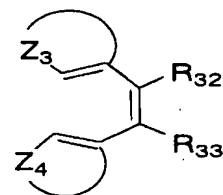


一般式(10)中、 $RED_6$ は1電子酸化される還元性基をあらわす。 $Y$ は $RED_6$ が1電子酸化されて生成する1電子酸化体と反応して、新たな結合を形成しうる炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環部位を含む反応性基を表す。 $Q$ は $RED_6$ と $Y$ を連結する連結基を表す。

化学反応式(1)



一般式(11)



一般式(11)で表される化合物は酸化される事で化学反応式(1)で表される結合形成反応を起こす化合物である。化学反応式(1)中、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ は水素原子または置換基を表す。 $Z_3$ はC=Cとともに5員または6員のヘテロ環を形成する基を表す。 $Z_4$ はC=Cとともに5員または6員のアリール基またはヘテロ環基を形成する基を表す。 $Z_5$ はC-Cとともに5員または6員の環状脂肪族炭化水素基

たはヘテロ環基を形成する基を表す。Mはラジカル、ラジカルカチオン、またはカチオンを表す。一般式(11)中、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ は化学反応式(1)中のものと同義である。

タイプ1、2の化合物のうち好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。ハロゲン化銀への吸着性基とは特開2003-156823号明細書の16頁右1行目～17頁右12行目に記載の基が代表的なものである。分光増感色素の部分構造とは同明細書の17頁右34行目～18頁左6行目に記載の構造である。

タイプ1、2の化合物として、より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を少なくとも1つ有する化合物」である。さらに好ましくは「同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物」である。吸着性基が単一分子内に2個以上存在する場合には、それらの吸着性基は同一であっても異なっても良い。

吸着性基として好ましくは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基(例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など)、またはイミノ銀( $>NAg$ )を形成しうる-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基(例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など)である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

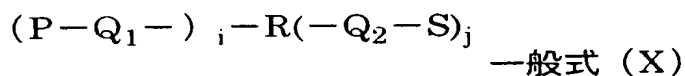
吸着性基として、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する場合もまた特に好ましい。ここにメルカプト基(-SH)は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基(ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など)の好ましい例として

は、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が挙げられる。

また窒素またはリンの4級塩構造も吸着性基として好ましく用いられる。窒素の4級塩構造としては具体的にはアンモニオ基（トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリール（またはヘテロアリール）アンモニオ基、アルキルジアリール（またはヘテロアリール）アンモニオ基など）または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。リンの4級塩構造としては、ホスホニオ基（トリアルキルホスホニオ基、ジアルキルアリール（またはヘテロアリール）ホスホニオ基、アルキルジアリール（またはヘテロアリール）ホスホニオ基、トリアリール（またはヘテロアリール）ホスホニオ基など）が挙げられる。より好ましくは窒素の4級塩構造が用いられ、さらに好ましくは4級化された窒素原子を含む5員環あるいは6員環の含窒素芳香族ヘテロ環基が用いられる。特に好ましくはピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基が用いられる。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよい。

4級塩の対アニオンの例としては、ハロゲンイオン、カルボキシレートイオン、スルホネートイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{Ph}_4\text{B}^-$ 等が挙げられる。分子内にカルボキシレート基等に負電荷を有する基が存在する場合には、それとともに分子内塩を形成していても良い。分子内にない対アニオンとしては、塩素イオン、ブロモイオンまたはメタンスルホネートイオンが特に好ましい。

吸着性基として窒素またはリンの4級塩構造有するタイプ1、2で表される化合物の好ましい構造は一般式(X)で表される。



一般式(X)においてP、Rはそれぞれ独立して増感色素の部分構造ではない窒素またはリンの4級塩構造を表す。 $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_2$ はそれぞれ独立して連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}$

—、—NR<sub>N</sub>—、—C(=O)—、—SO<sub>2</sub>—、—SO—、—P(=O)—の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここにR<sub>N</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。Sはタイプ(1)または(2)で表される化合物から原子を一つ取り除いた残基である。iとjは1以上の整数であり、i+jが2~6になる範囲から選ばれるものである。好ましくはiが1~3、jが1~2の場合であり、より好ましくはiが1または2、jが1の場合であり、特に好ましくはiが1、jが1の場合である。一般式(X)で表される化合物はその総炭素数が10~100の範囲のものが好ましい。より好ましくは10~70、さらに好ましくは11~60であり、特に好ましくは12~50である。

本発明のタイプ1およびタイプ2の化合物は乳剤調製時、感材製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時、塗布前である。

本発明のタイプ1およびタイプ2の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

本発明のタイプ1およびタイプ2の化合物は乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9}$ ~ $5 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ ~ $2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明の感光材料において、青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色

素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素である。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds — Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)社, ニューヨーク, ロンドン, 1964年刊; デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds — Special topics in heterocyclic chemistry)」, 第18章, 第14節, 第482~515頁, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社, ニューヨーク, ロンドン, 1977年刊; 「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」, 2nd. Ed. vol. IV, partB, 1977刊, 第15章, 第369~422頁, エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊, ニューヨークなどに記載されているものを挙げる事ができる。

さらに説明を加えると、リサーチ・ディスクロージャー (RD) 17643の23~24頁、RD18716の648頁右欄~649頁右欄、RD308119の996頁右欄~998頁右欄、欧州特許出願公開第0565096号明細書の第65頁7~10行に記載されているものを好ましく用いることができる。また、米国特許第5, 747, 236号 (特に第30~39頁)、同第5, 340, 694号明細書 (特に第21~60頁、但し、(XI)、(XII)、(XIII)に示されている増感色素において、 $n_{12}$ 、 $n_{15}$ 、 $n_{17}$ 、 $n_{18}$ の数は限定せず、0以上の整数 (好ましくは4以下) とする。) に記載されている、一般式及び具体例で示された増感色素も好ましく用いることができる。

分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄~第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公

報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。一方、臭化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子は公知のシアニン色素で分光増感されることが好ましい。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同3, 303, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各明細書に記載されている。

本発明において、好ましくは本発明の第2の実施態様においては、増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んで良い。

本発明における分光増感において有用な強色増感剤（例えば、ピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物、アミノスチリル化合物、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物、アザインデン化合物、カドミウム塩）、及び強色増感剤と増感色素の組み合わせは、例えば米国特許3, 511, 664号、同3, 615, 613号、同3, 615, 632号、同3, 615, 641号、同4, 596, 767号、同4, 945, 038号、同4, 965, 182号、同4, 965, 182号、同2, 933, 390号、同3, 635, 721号、同3, 743, 510号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号等に記載されており、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られて

いる乳剤調製の如何なる段階であってもよい。本発明、好ましくは本発明の第1の実施態様においては、もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号明細書に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。また、本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様においては、例えば、米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び／または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等の開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

本発明の第1の実施態様において、これらの分光増感色素の添加量は場合に依りて広範囲にわたり、ハロゲン化銀1モルあたり $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。塩化銀含有率の高いハロゲン化銀粒子では、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。臭化銀含有率の高いハロゲン化銀においては $5.0 \times 10^{-4}$ モル以上が好ましく、ハロゲン化銀平均粒径



1.  $0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の場合は約  $2.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

本発明の第2の実施態様において、本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なり、いずれの添加量でも良いが、ハロゲン化銀1モル当たり、好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 1$ モル、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが  $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

但し、色素発色団を多層吸着させる場合は、そのために必要な量を添加することが必要である。

本発明の増感色素（また、その他の増感色素、強色増感剤についても同様）は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号、同3,342,605号、同2,996,287号、同3,429,835号などに記載の方法も用いられる。

本発明、好ましくは本発明の第1の実施態様において用いられるハロゲン化銀粒子は硫黄増感及びセレン増感のようなカルコゲン増感、金増感及びパラジウム増感のような貴金属増感あるいは還元増感等の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることが好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明に用いられる乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。このうち、塩化銀含有率の高い粒子では、特に金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

本発明で実施できる好ましい化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H.James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T.H.James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー (RD) 120巻、1974年4月、12008; RD、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、英国特許第1,315,755号明細書並びに特開昭62-215272号公報の第18頁右下欄~第22頁右上欄に記載されるようにpAg 5~10、pH 5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。

金増感の場合には、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金 (I) 錯体及

び有機配位子を有する金（I）化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金（I）錯体としては、例えばジチオシアン酸金（I）カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。有機配位子を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号公報に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えば四フッ化硼酸金（I）ビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）、特開平11-218870号公報に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウムビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号公報に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。また、米国特許第3,503,749号明細書に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、同8-69075号、同9-269554号公報に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同第5,912,112号、同第5,620,841号、同第5,939,245号、同第5,912,111号明細書に記載の化合物も用いることができる。

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（RD）37154；ソリッド・ステート・イオニクス（Solid State Ionics）第79巻，60～66頁，1995年刊；Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻，1328頁，1966年刊等に記載されている。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、粒径50nm以下のものも用いることができる。添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_6$ または $R_2PdX_4$ で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2$

$\text{PdCl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_6$  または  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

本発明に用いられる乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$  モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-7}$  である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当り  $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$  である。

硫黄増感剤として、ハイボ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第 3, 857, 711 号、同第 4, 266, 018 号および同第 4, 054, 457 号明細書に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第 2, 131, 038 号、同第 3, 411, 914 号、同第 3, 554, 757 号明細書、特開昭 58-126526 号公報および前述のダフィン著「写真乳剤化学」、138～143 頁に記載されている。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$  モルである。

また本発明に用いられる乳剤の好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレン尿素、N, N-ジエチルセレン尿素等）、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組合せて用いた方が好ましい場合がある。

本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様のハロゲン化銀乳剤はセレン増感

または金増感することが好ましく、特にセレン増感することが好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様で用い得るセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述べたが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

非不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物を挙げることができる。具体的な非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単

独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様に使用し得るセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り  $2 \times 10^{-6}$ モル以上  $5 \times 10^{-6}$ モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学増感の温度は、好ましくは  $40^{\circ}\text{C}$  以上  $80^{\circ}\text{C}$  以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

上記セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$ モル以上  $1 \times 10^{-2}$ モル以下である。

上記本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様で用いられる金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモ

ニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイドが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-7}$  モル以上  $5 \times 10^{-5}$  モル以下が好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様の乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

この硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは  $40^{\circ}\text{C}$  以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第 1, 574, 944 号、同第 2, 410, 689 号、同第 2, 278, 947 号、同第 2, 728, 668 号、同第 3, 501, 313 号、同第 3, 656, 955 号、ドイツ特許 1, 422, 869 号、特公昭 56-24937 号、特開昭 55-45016 号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。

硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-7}$  モル以上、 $5 \times 10^{-5}$  モル以下が好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第 1 の実施態様においては、好ましくはチオシアン酸塩が上述した分光増感色素ならびに化学増感剤の添加以前に添加される。好ましくは粒子形成後、より好ましくは脱塩工程終了後に添加される。好ましくは化学増感時にもチオシアン酸塩を添加するのでチオシアン酸塩の添加は 2 回以上行われることになる。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル、より好ましくは  $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  モルである。

本発明、好ましくは本発明の第 1 の実施態様においては、米国特許第 3, 77

2, 0 3 1 号明細書に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

本発明、好ましくは本発明の第1の実施態様に用いられる乳剤は、水可溶性のラジカルスカベンジャーの存在下で製造されることが好ましい。ラジカルスカベンジャーとは、25℃下でガルビノキシルの0.05 mmoldm<sup>-3</sup>エタノール溶液とテスト化合物の2.5 mmoldm<sup>-3</sup>エタノール溶液とを、ストップドフロー法により混合し430 nmにおける吸光度の時間変化を測定し、実質的にガルビノキシルを消色（430 nmの吸光度を減少）させる化合物である。ラジカルスカベンジャーのラジカルスカベンジ速度とは上記に示す方法により求めたガルビノキシルの消色速度定数である。好ましいラジカルスカベンジ速度は、0.01 mmols<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは0.1～1.0 mmols<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>である。この測定方法は、Microchemical Journal 31, 18～21 (1985)、分光研究第19巻第6号 (1970) 321項等に記載されている。

前記ラジカルスカベンジャーの水可溶性とは以下の式で定義されるn-オクタノール／水系での分配係数によって表される。

$$\log P = \log \{ (R s) \text{ octanol} / (R s) \text{ water} \}$$

式中、(R s) はラジカルスカベンジャー濃度であり、(R s) octanol及び(R s) waterはそれぞれn-オクタノール、水での濃度を表す。水可溶性であるとは前記log P値が1より小さいことをいう。分配係数は、Journal of Medicinal Chemistry, Vol.18, No.9, 865～868頁 (1975) に記載された方法で算出できる。

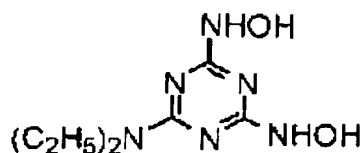
本発明、好ましくは本発明の第1の実施態様で用いられるラジカルスカベンジャーは、例えば、特開7-72599号公報等に記載のフェノール系化合物、同8-76311号公報及び米国特許第5,719,007号明細書等に記載の一般式(A-I)ないし(A-III)、特開平10-10668号公報に記載の一般式(S2)、同11-15102号公報に記載の一般式(S1)、同10-9



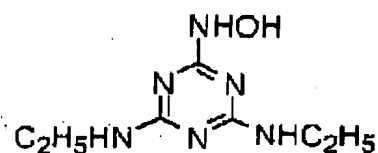
0819号公報に記載の一般式(S1)等で表されるヒドロキシアミン系化合物などのうち水可溶性のものが挙げられる。

以下に水可溶性のラジカルスカベンジャーの具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

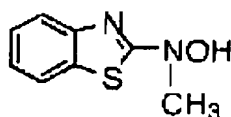
RS-1



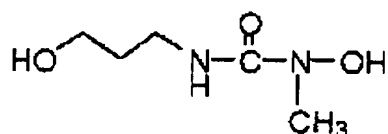
RS-2



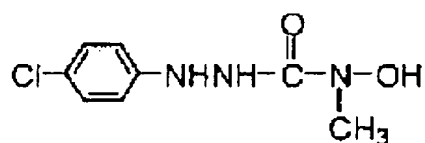
RS-3



RS-4



RS-5



水可溶性のラジカルスカベンジャーは、好ましくは乳剤調製時に添加され、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げる事ができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。好ましくは化学増感前、化学増感中または化学増感終了後に添加される。

水可溶性のラジカルスカベンジャーの好ましい添加量は上述した添加法および

添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀 1 モル当たり  $5 \times 10^{-6} \sim 0.5$  モル、より好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 0.005$  モルが用いられる。前記ラジカルスカベンジャーは 2 種以上併用して用いてもよい。ラジカルスカベンジャーは、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒または、これらの混合溶媒に溶解して添加しても、乳化分散により添加してもよい。水に溶解する場合、pH を高くまたは低くした方が溶解度の上がるものについては、pH を高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良いし、界面活性剤を共存させることもできる。

本発明において、好ましくは本発明の第 2 の実施態様において、感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外面のハロゲン組成が 0.1 mol % 以上、さらに好ましくは 1 mol % 以上、特に好ましくは 5 mol % 以上のヨードを含むことによりより強固な吸着構造が構築できる。

本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様の感光材料において好ましく用いることのできる乳剤は沃臭化銀、臭化銀または塩沃臭化銀平板状粒子乳剤に関するものである。

本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様の写真感光材料のうち、好ましいカラー写真感光材料は、好ましくは、各単位感光性層が実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から構成され、各単位感光性層を構成するハロゲン化銀乳剤層の中で最も感度の高い乳剤層のうち少なくとも 1 層に含有されるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50 % 以上が平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板粒子ともいう。）である。本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様において該平板粒子の平均アスペクト比は、好ましくは 2 以上であり、さらに好ましくは 8 以上であり、特に好ましくは 12 以上であり、最も好ましくは 15 以上である。

平板粒子において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡または電子顕微鏡で観察し

たとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また、本明細書において平均アスペクト比とは乳剤中の全平板粒子のアスペクト比の平均値である。

アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様における平板粒子の形状は、通常、六角形である。六角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が六角形であり、その隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が2以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が1.6以下、より好ましくは隣接辺比率が1.2以下である。下限は、1.0であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に六角平板粒子を得るためには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭63-11928号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、六角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様の感光材料に含有される六角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、左記の工程で生じたサイズ分布の広がりをも後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号には、単分散性をよくするために核形成時の反応溶液の温度は20～45℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号には、核形成時の好ましい温度

は、60℃以下であると述べられている。

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンとしては、特開平10-148897号及び特開平11-143002号に記載されている化学修飾ゼラチンを用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのがよい。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して好ましくは60%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上がよい。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様で使用する平板粒子乳剤は沃臭化銀、臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでもよいが、好ましくは塩化銀含有率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下、最も好ましくは0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数を小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒

子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25  $\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

本発明の平板粒子の転位線の数、1粒子当り平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当り平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線数の1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位線は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的におおよそ（211）方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におよそ(2 1 1)方向の場合もあるが(1 1 0)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこととあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。転位線の位置は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わされて形成されていても良い。すなわち、外周上の主平面上に同時に存在していてもよい。

本発明、好ましくは本発明の第1の実施態様における転移線についてさらに詳細に説明する。

平板粒子乳剤に沃化銀微粒子乳剤を急激に添加した後、臭化銀もしくは沃臭化銀を成長させて転位線を導入する。沃化銀微粒子乳剤を添加する以前もしくは同時に臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始しても良いが、好ましくは沃化銀微粒子乳剤を添加した後に、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始する。沃化銀微粒子乳剤を添加してから臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始するまでの時間は好ましくは10分以内で1秒以上である。より好ましくは5分以内で3秒以上である。さらに好ましくは1分以内である。この時間間隔は短い程好ましいが、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長開始以前が良い。

沃化銀微粒子乳剤を添加した後の成長は好ましくは臭化銀である。沃臭化銀の場合には沃化銀含有率は該層に対して好ましくは3モル%以内である。この沃化銀微粒子乳剤の添加後に成長する層の銀量は完成平板粒子乳剤の全銀量を100とした時に、好ましくは5以上50以下である。最も好ましくは10以上30以下である。この層を形成する時の温度、pHおよびpBrは特に制限はないが温度は40℃以上90℃以下、pHは2以上9以下が通常用いられる。より好ましくは50℃以上80℃以下、pHは3以上7以下が用いられる。pBrについては、本発明においては該層の形成終了時のpBrが該層の形成初期時のpBrよりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期のpBrが2.9以下

であり該層の形成終了時の  $pBr$  が 1.7 以上である。さらに好ましくは該層の形成初期の  $pBr$  が 2.5 以下であり該層の形成終了時の  $pBr$  が 1.9 以上である。最も好ましくは該層の形成初期の  $pBr$  が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは該層の終了時の  $pBr$  が 2.1 以上 4.5 以下である。以上の方法によって本発明における転位線が好ましく導入される。

本発明、好ましくは本発明の第 2 の実施態様における転移線についてさらに詳細に説明する。

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは 0～20 モル%、より好ましくは 0～15 モル%である。

本明細書において、粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が 10～40 モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所を選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としては  $pAg$ （銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時の  $pAg$  を 8.5 以下、より好ましくは 8 以下を行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。

一方基盤粒子の成長時の  $pAg$  を 8.5 以上より好ましくは 9 以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これら  $pAg$  のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として

、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの  $pAg$  のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の  $pAg$  として特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時の  $pAg$  である。一方、成長時の  $pAg$  が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該  $pAg$  に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。

この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上の  $KI$  量を添加することが好ましい。具体的には  $8.2 \times 10^{-5}$  モル/ $m^2$  以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

例えば  $KI$  水溶液の添加と同時に  $AgNO_3$  水溶液をダブルジェットで添加する。この時  $KI$  水溶液と  $AgNO_3$  水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。 $KI$  水溶液に対する  $AgNO_3$  水溶液の添加モル比は 0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましい。さらに好ましくは 1 以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対して  $AgNO_3$  水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時の  $pAg$  は、ダブルジェットでの添加時間に伴って減少することが好ましい。添加開始前の  $pAg$  は、6.5 以上 13 以下が好ましい。より好ましくは 7.0 以上 11 以下が好ましい。添加終了時の  $pAg$  は 6.5 以上 10.0 以下が最も好ましい。

以上の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が



好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30℃以上80℃以下が好ましいが、より好ましくは30℃以上70℃以下である。

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常0.01μm以上0.1μm以下の粒子サイズであるが、0.01μm以下または0.1μm以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2-43535号に関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上90モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法）、

ESCA (XPS という名称もある) 法 (X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法) などを組み合わせることにより確認することができる。

内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して0～30モル%、より好ましくは0～20モル%、最も好ましくは0～10モル%である。

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、pAgは任意であるが、好ましい温度は30℃以上、80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましいpAgは6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782号に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様の感光材料に含有されるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様の感光材料に含有される粒子間ヨード分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体としては、公知のいずれの方法、例えば特開平1-183417号等にも示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538号にも示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様のハロゲン化銀粒子は、粒子間ヨード分布の変動係数が20%以下であることが好ましいが、粒子間ヨード分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平3-213845号に記載されて

いる方法を用いることができる。すなわち、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド（95モル%以上のヨードイオンを含有する）の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間ヨード分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び／又は結晶成長を起こさせる容器をいう。

混合器で調製されたハロゲン化銀粒子を添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平3-213845号に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができる。

- (1) 混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する。
- (2) 混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う。
- (3) 保護コロイド水溶液の混合器への注入。

上記(3)で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は1質量%以上、好ましくは2～5質量%である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルローズ、澱粉、アセタール、ポリビニルピロリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子量ゼラチンの重量平均分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000以下である。

微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

本発明によって用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明、好ま

しくは本発明の第2の実施態様の微粒子のサイズは好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみを添加してもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀に対して $0.005\sim 20$ モル%、好ましくは $0.01\sim 10$ モル%の範囲で混合される。

個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間ヨード分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(\text{標準偏差} / \text{平均沃化銀含有率}) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 $Y_i$  (モル%)と各粒子の球相当径 $X_i$  (ミクロン)の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明の粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA法(X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法)を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より $50\text{\AA}$ 程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ESCA法により測定することができる。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施態様には前述の平板状粒子のほかに立方体、8面体、14面体などの正常晶粒子や不定形の双晶粒子を使用することができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、白黒印画紙、白黒ネガフィルム、レントゲンフィルム、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられる。また、特公平2-32615

号、実公平3-39784号公報に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄～648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には2, 6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず(例えばポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン(例えばポリプロピレン、ポリエチレン)から成るものがより好ましい。紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40～1.0 g/ミリリットル(以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。)であることが好ましく、0.50～0.70 g/mLがより好ましい。また、紙基体および写真構成層の間に位置するこれら多層もしくは一層のポリオレフィン層の厚さは10～100  $\mu\text{m}$ が好ましく、15～70  $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05～0.2が好ましく、0.1～0.5がさらに好ましい。

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側(裏面)にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレ

フィン層は表面が艶消しされたポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/mL}$ であることが好ましい。本発明に用いられる反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号、同10-333278号、同11-52513号、同11-65024号、欧州特許出願第0880065号、および同第0880066号の各明細書に記載されている例が挙げられる。

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感光材料の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したのもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

また、本発明に係わる感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35 \sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許出願公開第0,337,490号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の $680 \text{ nm}$ に於ける光学反射濃度が $0.70$ 以上になるように添加した

り、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを12質量%以上（より好ましくは14質量%以上）含有させるのが好ましい。

本発明に係わる感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許出願公開第0337490号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許出願公開第0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。

これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号、同5-127325号、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていても良い。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意を選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報3頁右上欄～8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報3頁右上欄～11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体

の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、たとえば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4~13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18~26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号、同第3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層およびシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blix退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよ



い。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカップラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）および写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号、特開平2-33144号公報、欧州特許出願公開第0,355,660号明細書に記載されているもの、特に欧州特許出願公開第0,355,660号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号、同4-359249号、同4-313753号、同4-270344号、同5-66527号、同4-34548号、同4-145433号、同2-854号、同1-158431号、同2-90145号、同3-194539号、同2-93641号公報、欧州特許出願公開第0520457号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカップリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカップラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについて、下記表2～3の公報に記載のものが特に好ましく適用できる。

表 2

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
反射型支持体	第 7 欄 12 行目～ 12 欄 19 行目	第 35 欄 43 行目～ 44 欄 1 行目	第 5 欄 40 行目～ 9 欄 26 行目
ハロゲン化銀乳剤	第 72 欄 29 行目～ 74 欄 18 行目	第 44 欄 36 行目～ 46 欄 29 行目	第 77 欄 48 行目～ 80 欄 28 行目
異種金属付着種	第 74 欄 19 行目～ 同欄 44 行目	第 46 欄 30 行目～ 47 欄 5 行目	第 80 欄 29 行目～ 81 欄 6 行目
保存安定剤 または 光リ防止剤	第 75 欄 9 行目～ 同欄 18 行目	第 47 欄 20 行目～ 同欄 29 行目	第 18 欄 11 行目～ 31 欄 37 行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第 74 欄 45 行目～ 75 欄 6 行目	第 47 欄 7 行目～ 同欄 17 行目	第 81 欄 9 行目～ 同欄 17 行目
分光増感法 (分光増感剤)	第 75 欄 19 行目～ 76 欄 45 行目	第 47 欄 30 行目～ 49 欄 6 行目	第 81 欄 21 行目～ 82 欄 48 行目
シアノブルー	第 12 欄 20 行目～ 39 欄 49 行目	第 62 欄 50 行目～ 63 欄 16 行目	第 88 欄 49 行目～ 89 欄 16 行目
イエローブルー	第 87 欄 40 行目～ 88 欄 3 行目	第 63 欄 17 行目～ 同欄 30 行目	第 89 欄 17 行目～ 同欄 30 行目
マゼンタブルー	第 88 欄 4 行目～ 同欄 18 行目	第 63 欄 3 行目～ 64 欄 11 行目	第 31 欄 34 行目～ 77 欄 44 行目と 第 88 欄 32 行目～ 同欄 46 行目
ブルーの 乳化分散法	第 71 欄 3 行目～ 72 欄 11 行目	第 61 欄 36 行目～ 同欄 49 行目	第 87 欄 35 行目～ 同欄 48 行目

表 3

要 素	特開平 7-104448 号	特開平 7-77775 号	特開平 7-301895 号
色像保存性 改良剤 (ステイン防止剤)	第 39 欄 50 行目～ 70 欄 9 行目	第 61 欄 50 行目～ 62 欄 49 行目	第 87 欄 49 行目～ 88 欄 48 行目
褪色防止剤	第 70 欄 10 行目～ 71 欄 2 行目		
染料(着色剤)	第 77 欄 42 行目～ 78 欄 41 行目	第 7 欄 14 行目～ 19 欄 42 行目と 第 50 欄 3 行目～ 欄 51 行 14 目	第 9 欄 27 行目～ 18 欄 10 行目
ゼラチン種	第 78 欄 42 行目～ 同欄 48 行目	第 51 欄 15 行目～ 同欄 20 行目	第 83 欄 13 行目～ 同欄 19 行目
感材の層構成	第 39 欄 11 行目～ 同欄 26 行目	第 44 欄 2 行目～ 同欄 35 行目	第 31 欄 38 行目～ 32 欄 33 行目
感材の被膜 pH	第 72 欄 12 行目～ 同欄 28 行目		
走査露光	第 76 欄 6 行目～ 77 欄 41 行目	第 49 欄 7 行目～ 50 欄 2 行目	第 82 欄 49 行目～ 83 欄 12 行目
現像液中の 保恒剤	第 88 欄 19 行目～ 89 欄 22 行目		

本発明において用いられるシアン、マゼンタおよびイエローカプラーとしては、その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 9 1 頁右上欄 4 行目～1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報の第 3 頁右上欄 1 4 行目～1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～3 5 頁右下欄 1 1 行目や、欧州特許出願公開第 0 3 5 5, 6 6 0 号明細書の第 4 頁 1 5 行目～2 7 行目、5 頁 3 0 行目～2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明においては、国際公開 WO 9 8 / 3 3 7 6 0 号パンフレットの一般式 (II) および (III)、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加しても良く、好ましい。

以下に更に具体的に説明する。

本発明に使用しうるシアンカプラーとしては、ピロロトリアゾール系カプラー

が好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(II)で表されるカップラーおよび特開平6-347960号公報の一般式(I)で表されるカップラー並びにこれらの特許に記載されている例示カップラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカップラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式(ADF)で表されるシアンカップラーが好ましい。

上記以外のシアンカップラーとしては、欧州特許第0488248号明細書及び欧州特許出願公開第0491197号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカップラー、米国特許第5,888,716号明細書に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカップラー、米国特許第4,873,183号、同第4,916,051号明細書に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカップラー、特に、特開平8-171185号、同8-311360号、同8-339060号公報に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカップラーも好ましい。

また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカップラーの他に、欧州特許出願公開第0333185号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカップラー（なかでも具体例として列挙されたカップラー(42)の4当量カップラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カップラー(6)や(9)が特に好ましい)や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカップラー（なかでも具体例として列挙されたカップラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許出願公開第0456226号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカップラー、欧州特許第0484909号に記載のピロロイミダゾール型シアンカップラーを使用することもできる。

本発明に用いられるマゼンタカップラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカップラーやピラゾロアゾール系マゼンタカップラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカップラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピ

ラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号や同第294,785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該公報の段落番号0009~0026はそのまま本発明に適用され、本明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

また、イエローカプラーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許出願公開第0447969号明細書に記載のアシル基に3~5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許出願公開第0482552号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。

好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄~15欄及び国際公開WO88/00723号パンフレットの第12頁~30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリ

マー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

本発明の感光材料において、特開2000-194085号公報、特開2003-156823号公報に記載されたヘテロ原子を最低3個有する化合物を併用する場合が好ましい。

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、国際公開WO98/33760号パンフレット、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、特開平10-282615号公報および独国特許出願公開第19629142号等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許出願公開第19618786号、欧州特許出願公開第839623号、欧州特許出願公開第842975号、独国特許出願公開第19806846号および仏国特許出願公開第2760460号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

本発明においては紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。

特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号、欧州特許第711804A号および特表平8-501291号公報等に記載されている化合物である。

本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル

ル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16、P 30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5 ppm以下、更に好ましくは3 ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20 mg/m<sup>2</sup>以下、更に好ましくは10 mg/m<sup>2</sup>以下、最も好ましくは5 mg/m<sup>2</sup>以下である。

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。

さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

本発明に用いられる乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

本発明に用いられる乳剤はその製造工程中にハロゲンのオキシ酸塩以外に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。但し、粒子表面の還元増感によって得ら

れた正孔捕獲性銀核は写真性能上、感度／かぶり比が最適であるように残存する必要がある。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生する感度の増加に寄与しない、かぶり増加の原因となる微小な銀核を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。好ましい酸化剤は、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としてはフッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用してもかまわないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。

本発明の感光材料は、通常のコピー用プリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。

画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。



感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。

各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。

このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては $10^{-4}$ 秒以下、更に好ましくは $10^{-6}$ 秒以下である。

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第

5 頁左上欄 1 7 行目～1 8 頁右下欄 2 0 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

本発明は迅速処理適性を有する感光材料にも好ましく適用される。

発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

本発明に用いられるカラーペーパーで迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは 6 0 秒以下、更に好ましくは 5 0 秒以下 6 秒以上、より好ましくは 3 0 秒以下 6 秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは 6 0 秒以下、更に好ましくは 5 0 秒以下 6 秒以上、より好ましくは 3 0 秒以下 6 秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは 1 5 0 秒以下、更に好ましくは 1 3 0 秒以下 6 秒以上である。

本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。

アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平 8 - 2 3 4 3 8 8 号、同 9 - 1 5 2 6 8 6 号、同 9 - 1 5 2 6 9 3 号、同 9 - 2 1 1 8 1 4 号、同 9 - 1 6 0 1 9 3 号公報に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、同9-152695号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。

アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号公報に記載されたものを用いることができる。

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色が取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

本発明においては、欧州特許出願公開第0789270号や同第0789480号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリ

アゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に１－フェニル－５－メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に４－ヒドロキシ置換（１，３，３ａ，７）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第３，９５４，４７４号、同第３，９８２，９４７号明細書、特公昭５２－２８６６０号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭６３－２１２９３２号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

本発明を採用し得るハロゲン化銀写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、ＤＩＲカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許出願公開第０５６５０９６号明細書（１９９３年１０月１３日公開）及びこれに引用された公報に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載個所を列記する。

- １．層構成：６１頁２３～３５行、６１頁４１行～６２頁１４行
- ２．中間層：６１頁３６～４０行、
- ３．重層効果付与層：６２頁１５～１８行、
- ４．ハロゲン化銀ハロゲン組成：６２頁２１～２５行、
- ５．ハロゲン化銀粒子晶癖：６２頁２６～３０行、
- ６．ハロゲン化銀粒子サイズ：６２頁３１～３４行、
- ７．乳剤製造法：６２頁３５～４０行、
- ８．ハロゲン化銀粒子サイズ分布：６２頁４１～４２行、
- ９．平板粒子：６２頁４３～４６行、

10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャー（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）、同Item307105（1989年11月）および同Item308119（1989年12月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載個所を示す。（本発明の第1の実施様態にはRD17643、18716、307105を、第2の実施様態にはRD17643、18716、308119、を適用するのが好ましい。）

表 4

	添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105	R D 308119
(1)	化学増感剤	23 頁	648 頁右欄	866 頁	996 頁
(2)	感度上昇剤		648 頁右欄		
(3)	分光増感剤、 強色増感剤	23～24 頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	866～868 頁	996 右～ 998 右
(4)	増 白 剤	24 頁	647 頁右欄	868 頁	998 右
(5)	かぶり防止剤、 安定剤	24～25 頁	649 頁右欄	868～870 頁	998 右～ 1000 右
(6)	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26 頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	873 頁	1003 左～ 1003 右
(7)	ステイン防止剤	25 頁右欄	650 左欄～右 欄	872 頁	1002 右
(8)	色素画像安定剤	25 頁	650 頁左欄	872 頁	1002 右
(9)	硬 膜 剤	26 頁	651 頁左欄	874～875 頁	1004 右～ 1005 左
(10)	バインダー	26 頁	651 頁左欄	873～ 874 頁	1003 右～ 1004 右
(11)	可塑剤、潤滑剤	27 頁	650 頁右欄	876 頁	1006 左～ 1006 右
(12)	塗布助剤、 表面活性剤	26～27 頁	650 頁右欄	875～876 頁	1005 左～ 1006 左
(13)	スタチック 防止剤	27 頁	650 頁右欄	876～877 頁	1006 右～ 1007 左
(14)	マット剤			878～879 頁	1008 左～ 1009 左

18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：6 4 頁 5 4～5 7 行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：6 5 頁 1～2 行、
20. かぶらせ剤等放出剤：6 5 頁 3～7 行、
21. 色素：6 5 頁 7～1 0 行、
22. カラーカプラー全般：6 5 頁 1 1～1 3 行、
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：6 5 頁 1 4～2 5 行、
24. ポリマーカプラー：6 5 頁 2 6～2 8 行、
25. 拡散性色素形成カプラー：6 5 頁 2 9～3 1 行、
26. カラードカプラー：6 5 頁 3 2～3 8 行、
27. 機能性カプラー全般：6 5 頁 3 9～4 4 行、
28. 漂白促進剤放出カプラー：6 5 頁 4 5～4 8 行、

29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、
30. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4行、
31. カプラー分散方法：66頁5～28行、
32. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、
33. 感光材料の種類：66頁34～36行、
34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
35. バック層：67頁3～8行、
36. 現像処理全般：67頁9～11行、
37. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
38. 現像液添加剤：67頁31～44行、
39. 反転処理：67頁45～56行、
40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
41. 現像時間：68頁13～15行、
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
43. 自動現像機：69頁32～40行、
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18行、
45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
46. 現像薬感光材料内蔵：70頁24～33行、
47. 現像処理温度：70頁34～38行、
48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

また重層効果を与える素材としては、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を用いる。例えば、DIR（現像抑制剤放出型）カプラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。拡散性の大きい現像抑制剤の場合には、このドナー層を重層多層構成中どこに位置させても、現像抑制効果を得ることができるが、意図しない方向への現像抑制効果も生じるためこれを補正するために、ドナー層を発色させる（例えば、望ましくない現像抑制剤の影響を受ける層と同じ色に発色させる）ことが好ましい。本発明の感光材料が所望する分光感度を得るには、重層効果を与えるドナー層は、マゼンタ発色するこ

とが好ましい。

また、欧州特許第602600号明細書に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2,6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1~2モル/リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。また、ミリリットルを「mL」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

反射（支持体）型ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号並びに同10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平10-159187号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

代表的には、本発明における色相と白地を規定する際の発色現像処理として、富士写真フイルム社製ミニラボ「PP350（商品名）」、処理剤としてCP48Sケミカル（商品名）を用い、感光材料試料に平均濃度のネガフイルムから像様露光を行い発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍になるまで連続処理を行った処理液にて処理を行うものがある。

処理剤のケミカルとしては、富士写真フイルム社製CP45X、CP47L、イーストマンコダック社製RA-100、RA-4（いずれも商品名）等でも構わない。

本発明の感光材料が透過型カラー写真感光材料の場合は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、



実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、独国特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から

中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号明細書、特開昭62-160448号、同63-89850号公報に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

本発明、好ましくは本発明の第2の実施様態において色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設してもよいが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

本発明には、特開平11-305396号に記載の固体分散染料を用いることができる。

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは

約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No.17643 (1978年12月), 22 ~23頁, I.乳剤製造 (Emulsion preparation and types)、および同No.18716 (1979年11月), 648頁、同No.307105 (1989年11月), 863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P.Glaftides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,748号明細書に記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。特に、経時保存性改良のために好ましくは、全投影面積の50%以上がアスペクト比8以上のハロゲン化銀平板粒子で占められる乳剤を用いることができる。

アスペクト比の上限に特に制限はないが、30以下が好ましい。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,226号、同第4,414,310号、同第4,433,048号、同第4,439,520号および英国特許第2,112,157号の各明細書に記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるもの

でもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所は前掲の表にまとめた。

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

米国特許第4,082,553号明細書に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75  $\mu\text{m}$ 、特に0.05~0.6  $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分

散性（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.02~0.2  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

微粒子ハロゲン化銀は、通常感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、4.5g/m<sup>2</sup>以下が最も好ましい。

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：欧州特許第502,424A号明細書の式(I)又は(II)で表わされるカプラー；欧州特許第513,496A号明細書の式(1)又は(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；欧州特許第568,037A号明細書のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；米国特許第5,066,576号明細書のコラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；欧州特許出願公開第498,381号明細書の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；欧州特許出願公開第447,969号明細書の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1（17頁）、Y-54（41頁））；米国特許第4,476,219号明細書のコラム7の36~58行の式(II)~(IV)のいずれかで表わされるカプ

ラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19))。

マゼンタカプラー：特開平3-39737号公報(L-57 (11頁右下), L-68 (12頁右下), L-77 (13頁右下); 欧州特許第456,257号明細書の A-4 -63 (134頁), A-4 -73, -75 (139頁); 欧州特許第486,965号明細書のM-4, -6 (26 頁), M-7 (27頁); 欧州特許第571,959A号明細書のM-45 (19 頁); 特開平5-204106号公報の(M-1) (6 頁); 特開平4-362631号公報の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843号公報のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15 (14~16頁); 特開平4-43345号公報のC-7, 10 (35頁), 34, 35 (37頁), (I-1), (I-17) (42~43頁); 特開平6-67385号公報の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345号公報のP-1, P-5 (11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号明細書、英国特許第2,125,570号明細書、欧州特許第96,873B号明細書、独国特許第3,234,533号明細書に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、欧州特許出願公開第456,257号明細書の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)のいずれかで表わされるイエローカロードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該明細書に記載のイエローカロードマゼンタカプラー-ExM-7 (202頁)、EX-1 (249頁)、EX-7 (251頁)、米国特許第4,833,069号明細書に記載のマゼンタカロードシアンカプラーC C-9 (カラム8)、CC-13 (カラム10)、米国特許第4,837,136号明細書の(2) (カラム8)、国際公開WO92/11575号パンフレットのクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36~45頁の例示化合物）が好ましい。

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：欧州特許出願公開第378,236号明細書の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)のいずれかで表わされる化合物（特にT-101 (30頁), T-104 (31頁), T-113 (36頁), T-131 (45頁), T-144 (51頁), T-158 (58頁)), 欧州特許出願公開第436,938号明細書の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49 (51 頁)), 欧州特許第568,037A号明細書の式(1)で表わされる化合物（特に(23)(11 頁)), 欧州特許出願公開第440,195号明細書の5~6頁に記載の式(I), (II), (III)の

いずれかで表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：欧州特許出願公開第310,125号明細書の5頁の式(I)又は(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60), (61)）及び特開平6-59411号公報の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7頁)）；リガンド放出化合物：米国特許第4,555,478号明細書のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：米国特許第4,749,641号明細書のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：米国特許第4,774,181号明細書のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：米国特許第4,656,123号明細書のカラム3の式(1)、(2)、(3)のいずれかで表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及び欧州特許出願公開第450,637号明細書の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：米国特許第4,857,447号明細書のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

カブラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272号公報のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93 (140～144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：米国特許第4,199,363号明細書に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：米国特許第4,978,606号明細書のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-(1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、米国特許第4,923,787号明細書のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：欧州特許第298321A号明細書の4頁30～33行の式(I)～(III)で表わされる化合物、特にI-47, 72, III-1, 27 (24～48頁)；褪色防止剤：欧州特許第298321A号明細書のA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69～118頁), 米国特許第5,122,444号明細書のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, 欧州特許第471347A号明細書の8～12頁のI-1～I-II-4, 特にII-2, 米国特許第5,139,931号明細書のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39, 42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：欧州特許第411324A号明細書の5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：欧州特許第477932A号明細書の24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-

8; 硬膜剤: 特開平1-214845号公報の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, 米国特許第4,618,573号明細書のカラム13~23の式(VII)~(XII)のいずれかで表わされる化合物(H-1~54), 特開平2-214852号公報の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1~76), 特にH-14, 米国特許第3,325,287号明細書のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139号公報のP-24,37,39(6~7頁); 米国特許第5,019,492号明細書のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28,29; 防腐剤、防黴剤: 米国特許第4,923,790号明細書のカラム3~15のI-1~III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: 米国特許第4,923,793号明細書のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1, 60, (2), (13), 米国特許第4,952,483号明細書のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324号公報の化合物50; 染料: 特開平3-156450号公報の15~18頁のa-1~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29頁のV-1~23, 特にV-1, 欧州特許第445627A号明細書の33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, 欧州特許第457153A号明細書の17~28頁のIII-1~36, 特にIII-1, 3, 国際公開WO88/04794号パンフレットの8~26頁のDye-1~124の微結晶分散体, 欧州特許第319999A号明細書の6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, 欧州特許第519306A号明細書の式(1)ないし(3)のいずれかで表わされる化合物D-1~87 (3~28頁), 米国特許第4,268,622号明細書の式(I)で表わされる化合物1~22(カラム3~10), 米国特許第4,923,788号明細書の式(I)で表わされる化合物(1)~(31) (カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335号公報の式(1)で表わされる化合物(18b)~(18r), 101~427(6~9頁), 欧州特許第520938A号明細書の式(I)で表わされる化合物(3)~(66) (10~44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1~10(14頁), 欧州特許第521823A号明細書の式(1)で表わされる化合物(1)~(31) (カラム2~9)。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28 $\mu$ m以下であることが好ましく、23 $\mu$ m以下がより好ましく、18 $\mu$ m以下が更に好ましく、16 $\mu$ m以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に



到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン（A.Green）らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.),19巻、2、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から

式：

$$\left[ \frac{\text{（最大膨潤膜厚－膜厚）}}{\text{膜厚}} \right] \times 100$$

により計算できる。

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2～20  $\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

本発明の感光材料は、前述のR D.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739号公報の第9頁右上欄1行～第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕アニリン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ〕アニリン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ〕アニリンが好ましい。

これらの発色現像主薬は発色現像液1Lあたり0.01～0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015～0.06モル、更には0.02～0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1～3倍の発

色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3～2.5倍を含有させておくことが好ましい。

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN, N-ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキルアミン、N, N-ジ（カルボキシエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ（スルホエチル）ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

保恒剤は1 Lあたり0.02～0.2モルの範囲で使用するが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用するが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液（処理タンク液）の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1 Lあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するが好ましく、特に0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～3倍の濃度で使用するが好ましい。

また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

発色現像液の補充量は、感光材料1 m<sup>2</sup>あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1 Lあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、か

つ、粒状性を良化させる目的からは、1 Lあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1 m<sup>2</sup>の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1 m<sup>2</sup>の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558号公報の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694号、同5-173312号公報に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号公報第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845号、同4-268552号公報、欧州特許第588,289号、同第591,934号明細書、特開平6-208213号公報に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1 Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1 Lあたり0.2～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$C R = C T \times (V 1 + V 2) / V 1 + C P$$

C R : 補充液中の成分の濃度

C T : 母液（処理タンク液）中の成分の濃度

C P : 処理中に消費された成分の濃度

V 1 : 1 m<sup>2</sup>の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）

V 2 : 1 m<sup>2</sup>の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630号公報、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

漂白液には、感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり50～1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特には80～500mL、さらには100～300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

定着能を有する処理液については、特開平4-125558号公報の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169号公報の一般式(I)又は(II)で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762号公報に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059号公報に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

漂白定着または定着工程における補充液の補充量は、感光材料 1 m<sup>2</sup>あたり100

～1000mLであり、好ましくは150～700mL、特に好ましくは200～600mLである。

漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5：1～1：0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8：1～1：0.8の範囲が好ましい。

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558号公報、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わって欧州特許第504,609号、同第519,190号明細書に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943号公報に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカップラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559号公報に記載の安定液が好ましく使用できる。

水洗および安定液の補充量は、感光材料1m<sup>2</sup>あたり80～1000mLが好ましく、特に100～500mL、さらには150～300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イ

オン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652号、同3-53246号、同-355542号、同3-121448号、同3-126030号公報に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低压逆浸透膜であることが好ましい。

本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の（式-1）に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行～第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22～28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行～第7頁右欄最終行までに記載されている。

本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453号公報には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655号公報、同4-230748号公報には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951号公報には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837号公報、特開平6-102628号公報には錠剤、特表昭57-500485号公報にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択

される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500～1500 $\mu$ mの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号（1991年4月1日）第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム（株）のCR-56処理剤（いずれも商品名）をあげることができる。

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS<sub>BET</sub>で20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、30m<sup>2</sup>/g以上が特に好ましい。

強磁性体の飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は、好ましくは  $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$  であり、特に好ましくは  $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ mA/m}$  である。強磁性体粒子を、シリカおよび／またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号公報に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号公報、同5-81652号公報に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号公報に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、質量平均分子量は0.2万 $\sim$ 100万である。バインダーとしては、例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができる。ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号公報に記載されている。

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号公報に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号公報に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である。磁



性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは 0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\sim 3\text{g/m}^2$ 、好ましくは $0.01\sim 2\text{g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5\text{g/m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバーロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号公報等に記載の塗布液が好ましい。

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を併せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤であることが好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感光材料については、米国特許第5,336,589号、同第5,250,404号、同第5,229,259号、同第5,215,874号、欧州特許第466,130号明細書に記載されている。

次に本発明に用いられる支持体、好ましくはポリエステル支持体について記すが、後述する感光材料、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、例えば、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。

本発明に用いられるポリエステルは好ましくはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1

、4-、及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。重量平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明に用いられるポリエステルのT<sub>g</sub>は50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理されていることが好ましく、熱処理温度は好ましくは40℃以上T<sub>g</sub>未満、より好ましくはT<sub>g</sub>-20℃以上T<sub>g</sub>未満である。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、好ましくは0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin（商品名）、日本化薬製のKayaset（商品名）等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

次に、本発明では支持体と感光材料構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理

、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 μm）をマット剤として含有させてもよい。

また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げるができる。

帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少なくとも1種の体積抵抗率が10<sup>7</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>5</sup>Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0 μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては、5~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく特に好ましくは10~350mg/m<sup>2</sup>である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

本発明の感光材料には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材とし

て感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

本発明の感光材料にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9～1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために0.8 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 $\mu\text{m}$ )、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1（モル比）、0.3 $\mu\text{m}$ ）、ポリスチレン粒子（0.25 $\mu\text{m}$ ）、コロイダルシリカ（0.03 $\mu\text{m}$ ）が挙げられる。

本発明で用いることができる支持体は、例えば、特開2001-281815号の実施例1に記載の方法により作成することができる。

次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明に用いられるパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラッ

クや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 $30\text{cm}^3$ 以下好ましくは $25\text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの質量は5～15gが好ましい。

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらは米国特許第4,834,306号、同第5,226,613号明細書に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（いずれも商品名、順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z（商品名）等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですスーパースリム、写ルンですACE800（いずれも商品名）のようなレンズ付きフィルムにも好適である。

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1)受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2)デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）

(3)フィルム現像

(4)リアタッチ工程(現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す)

(5)プリント (C/H/P 3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8 (商品名)〕に連続自動プリント)

(6)照合・出荷(カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティア (いずれも商品名) が好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL (いずれも商品名) が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Q (いずれも商品名) である。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A (いずれも商品名) が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII (いずれも商品名) である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサーSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサーLP-1000PもしくはレーザープリンターLP-1000W (いずれも商品名) が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100 (いずれも商品名) が好ましい。

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000 (商品名) を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000 (商品名) に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550 (商品名) やフラットヘッドスキャナーPE-550 (商品名) を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550AL (商品名) やレーザー露光熱現像転写方

式のピクトログラフィー3000（商品名）によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピー（登録商標）ディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1（商品名）に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1（商品名）に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5（商品名）が利用できる。更に、フロッピー（登録商標）ディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリー（商品名）を用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2D（商品名）が好適である。

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16（いずれも商品名）が好ましい。

本発明により調製されたハロゲン化銀乳剤はカラー写真感光材料および黑白写真感光材料のいずれにも用いることができる。カラー写真感光材料としては特にカラー印画紙、カラー撮影用フィルム、カラーリバーサルフィルム、カラーインスタントフィルム、黑白写真感光材料としては一般撮影用フィルム、X-レイ用フィルム、医療診断用フィルム、印刷感材用フィルム等を挙げることができる。

医療診断用フィルム、印刷感材用フィルム分野において、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができる。

これらの分野の技術については、特開平7-287, 337号、特開平4-335, 342号、特開平5-313, 289号、特開平8-122, 954号、特開平8-292, 512号などに記載されている。

また、熱現像感光材料を好ましく用いることもできる。例えば、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例えば、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している材料などが知られている。これらについては、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、米国特許 3 4 5 7 0 7 5 号、米国特許 2910377 号、米国特許第 4, 5 0 0, 6 2 6 号、特公昭 43-4924 号、特開平 11-24200 号、同 11-24201 号、同 11-30832 号、同 11-84574 号、同 11-65021 号、同 11-109547 号、同 11-125880 号、同 11-129629 号、同 11-133536 号～同 11-133539 号、同 11-133542 号、同 11-133543 号、同 11-223898 号、同 11-352627 号、同 6-1 3 0 6 0 7 号、同 6-3 3 2 1 3 4 号、同 6-3 3 2 1 3 6 号、同 6-3 4 7 9 7 0 号、同 7-2 6 1 3 5 4 号、特願 2 0 0 0-8 9 4 3 6 号、等を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料の露光方法について説明する。写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行なえばよい。すなわち自然光（日光）、タングステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、レーザー、LED、CRT など公知の多種の光源をいずれでも用いることができる。また、電子線、X 線、 $\gamma$ （ガンマ）線、 $\alpha$ （アルファ）線などによって励起された蛍光体から放出する光によって露光されてもよい。

本発明においては、レーザー光源が好ましく用いられることもある。レーザー光には、レーザー発振媒体としてヘリウム-ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス、二酸化炭素ガスなどを利用したもの、またルビー、カドミウムなどの固体を発振媒体としたレーザー、その他液体レーザー、半導体レーザーなどがある。これらのレーザー光は、通常の照明などに用いられている光と異なり、単一周波数で位相のそろった鋭い方向性を有するコヒーレントな光であることから、それらを光源として露光するためのハロゲン化銀写真感光材料は、使用するレーザーの発光波長に合致した分光特性を有することを必要とする。上記のレーザーのうち、好ましくは半導体レーザーを使用する場合である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、処理後において感光材料の残留増感色



素に起因するステイン（残色）の発生を低減することができ、経時や処理ランニングにより劣化した処理液においてもその残色低減効果を安定に維持することができるという優れた効果を有する。

本発明により、高感度で写真処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。また、本発明の処理方法、画像形成方法によれば写真処理後の残色を発生させずに処理することが出来る。

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例

#### （実施例－１）

##### 試料１０１の作製

##### ①トリアセチルセルロースフィルムの作製

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン／メタノール＝９２／８（質量比）にトリアセチルセルロースを溶解（質量で１３％）、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比２：１で、合計がトリアセチルセルロースに対して１４％になるように添加したものをバンド法にて作製した。乾燥後の支持体の厚みは９７μmであった。

##### ②下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。数字は下塗り液１．０Ｌあたりに含まれる重量を表す。

ゼラチン	１０．０ｇ
サリチル酸	０．５ｇ
グリセリン	４．０ｇ
アセトン	７００ｍＬ
メタノール	２００ｍＬ
ジクロロメタン	８０ｍＬ
ホルムアルデヒド	０．１ｍｇ
水を加えて	１．０Ｌ

### ③バック層の塗布

上記のように下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

第1層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	1.00 g
	ポリマーラテックスP-2（平均粒径0.1 $\mu$ m）	0.13 g
	ポリマーラテックスP-4（平均粒径0.2 $\mu$ m）	0.23 g
	紫外線吸収剤U-1	0.030 g
	紫外線吸収剤U-2	0.010 g
	紫外線吸収剤U-3	0.010 g
	紫外線吸収剤U-4	0.020 g
	高沸点有機溶媒O i l - 2	0.030 g
	界面活性剤W-2	0.010 g
	界面活性剤W-4	3.0m g
第2層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	3.10 g
	ポリマーラテックスP-4（平均粒径0.2 $\mu$ m）	0.11 g
	紫外線吸収剤U-1	0.030 g
	紫外線吸収剤U-3	0.010 g
	紫外線吸収剤U-4	0.020 g
	高沸点有機溶媒O i l - 2	0.030 g
	界面活性剤W-2	0.010 g
	界面活性剤W-4	3.0m g
	染料D-2	0.10 g
	染料D-10	0.12 g
	硫酸カリウム	0.25 g
	塩化カルシウム	0.5m g
	水酸化ナトリウム	0.03 g
第3層	バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0）	3.30 g
	界面活性剤W-2	0.020 g
	硫酸カリウム	0.30 g
	水酸化ナトリウム	0.03 g

第4層	バインダー：石灰処理ゼラチン（等電点5.4）	1.15 g
	メタクリル酸とメチルメタクリレートの1：9の共重合体	
	（平均粒径2.0 $\mu$ m）	0.040 g
	メタクリル酸とメチルメタクリレートの6：4の共重合体	
	（平均粒径2.0 $\mu$ m）	0.030 g
	界面活性剤W-2	0.060 g
	界面活性剤W-1	7.0mg
	硬化剤H-1	0.23 g

#### ④感光性乳剤層の塗布

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料101とした。数字は $\text{m}^2$ あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

以下に示したゼラチンは、分子量（質量平均分子量）10万～20万のものをを用いた。主な金属イオンの含有率は、カルシウム2500～3000 ppm、鉄1～7 ppm、ナトリウム1500～3000 ppmであった。

またカルシウム含量が1000 ppm以下のゼラチンも併用した。

各層は、含有せしめる有機化合物はゼラチンを含む乳化分散物（界面活性剤としてはW-2、W-3、W-4を使用した）として調製し、感光性乳剤、黄色コロイド銀もそれぞれゼラチン分散物として調製し、これらを混合して記載した添加量が得られるようにした塗布液を調製し、塗布に供した。Cpd-H、O、P、Q、染料D-1、2、3、5、6、8、9、10、H-1、P-3、F-1～9は水またはメタノール、ジメチルホルムアミド、エタノール、ジメチルアセトアミドなど適当な水混和性有機溶媒に溶解し、各層の塗布液に添加した。

このように調整された各層のゼラチン濃度（ゼラチン固形分の質量／塗布液体積）は、2.5%～15.0%の範囲、また各塗布液のpHは、5.0～8.5の範囲、ハロゲン化銀乳剤を含む層の塗布液においては、pH6.0、温度40℃に調整したときのpAgの値は7.0～9.5の範囲であった。

塗布後は、温度10℃～45℃の範囲に保った多段階の乾燥工程にて乾燥し試料を得た。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
ゼラチン	2.20 g
化合物C p d - B	0.010 g
紫外線吸収剤U - 1	0.050 g
紫外線吸収剤U - 3	0.020 g
紫外線吸収剤U - 4	0.020 g
紫外線吸収剤U - 5	0.010 g
紫外線吸収剤U - 2	0.070 g
化合物C p d - F	0.20 g
化合物C p d - R	0.020 g
化合物C p d - S	0.020 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0.020 g
高沸点有機溶媒O i l - 6	0.020 g
高沸点有機溶媒O i l - 8	0.020 g
染料D - 4	1.0m g
染料D - 8	1.0m g
染料E - 1 の微結晶固体分散物	0.05 g

第2層：中間層

ゼラチン	0.4 g
化合物C p d - F	0.050 g
高沸点有機溶媒O i l - 6	0.010 g

第3層：感光性乳剤層

乳剤R	銀量	0.20 g
乳剤S	銀量	0.10 g
微粒子沃化銀（平均球相当径0.05 $\mu$ m、立方体）		
	銀量	0.050 g
ゼラチン		0.5 g
化合物C p d - M		0.030 g

高沸点有機溶媒O i l - 6	0.030 g
高沸点有機溶媒O i l - 7	5.0m g
染料D - 7	4.0m g

第4層：中間層

ゼラチン	1.50 g
化合物C p d - M	0.10 g
化合物C p d - F	0.030 g
化合物C p d - D	0.010 g
化合物C p d - K	3.0m g
紫外線吸収剤U - 6	0.010 g
高沸点有機溶媒O i l - 6	0.10 g
高沸点有機溶媒O i l - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒O i l - 4	0.010 g

第5層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.15 g
乳剤B	銀量	0.10 g
乳剤C	銀量	0.15 g
黄色コロイド銀	銀量	1.0m g
ゼラチン		0.60 g
カプラーC - 1		0.15 g
カプラーC - 2		7.0m g
カプラーC - 9		2.0m g
紫外線吸収剤U - 2		3.0m g
化合物C p d - D		1.0m g
化合物C p d - J		2.0m g
高沸点有機溶媒O i l - 5		0.050 g
高沸点有機溶媒O i l - 10		0.010 g

第6層：中感度赤感性乳剤層

乳剤C	銀量	0.20 g
-----	----	--------

乳剤D	銀量	0.15 g
内部を被らせた臭化銀乳剤（立方体、球相当平均粒子径0.11 μm）		

	銀量	0.010 g
ゼラチン		0.60 g
カプラーC-1		0.15 g
カプラーC-2		7.0mg
化合物Cpd-D		1.5mg
高沸点有機溶媒Oil-5		0.050 g
高沸点有機溶媒Oil-10		0.010 g
化合物Cpd-T		2.0mg

第7層：高感度赤感性乳剤層

乳剤E	銀量	0.15 g
乳剤F	銀量	0.20 g
ゼラチン		1.50 g
カプラーC-1		0.70 g
カプラーC-2		0.025 g
カプラーC-3		0.020 g
カプラーC-8		3.0mg
紫外線吸収剤U-1		0.010 g
高沸点有機溶媒Oil-5		0.25 g
高沸点有機溶媒Oil-9		0.05 g
高沸点有機溶媒Oil-10		0.10 g
化合物Cpd-D		5.0mg
化合物Cpd-L		1.0mg
化合物Cpd-T		0.020 g
添加物P-1		0.010 g
添加物P-3		0.030 g

第8層：中間層

ゼラチン		0.50 g
------	--	--------

添加物 P - 2	0.10 g
染料 D - 5	0.020 g
染料 D - 9	6.0m g
化合物 C p d - I	0.020 g
化合物 C p d - O	3.0m g
化合物 C p d - P	5.0m g
高沸点有機溶媒 O i l - 6	0.050 g

第 9 層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	3.0m g
ゼラチン		1.00 g
添加物 P - 2		0.05 g
化合物 C p d - A		0.050 g
化合物 C p d - D		0.030 g
化合物 C p d - M		0.10 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 6		0.10 g

第 10 層：低感度緑感性乳剤層

乳剤 G	銀量	0.15 g
乳剤 H	銀量	0.15 g
乳剤 I	銀量	0.15 g
ゼラチン		1.00 g
カプラー C - 4		0.080 g
カプラー C - 5		0.050 g
化合物 C p d - B		0.010 g
化合物 C p d - G		2.5m g
化合物 C p d - K		2.0m g
高沸点有機溶媒 O i l - 2		0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l - 5		0.020 g
添加剤 P - 1		5.0m g

第 1 1 層：中感度緑感性乳剤層

乳剤 I	銀量	0.10 g
乳剤 J	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.50 g
カプラー C-4		0.10 g
カプラー C-5		0.050 g
カプラー C-6		0.010 g
化合物 C p d-B		0.020 g
化合物 C p d-U		8.0m g
高沸点有機溶媒 O i l-2		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l-5		0.020 g
添加剤 P-1		0.010 g

第 1 2 層：高感度緑感性乳剤層

乳剤 K	銀量	0.40 g
内部を被らせた臭化銀乳剤（立方体、球相当平均粒子径 0. 1 1 $\mu$ m）		
	銀量	5.0m g
ゼラチン		1.20 g
カプラー C-4		0.60 g
カプラー C-5		0.30 g
カプラー C-7		0.10 g
化合物 C p d-B		0.030 g
化合物 C p d-U		0.030 g
添加剤 P-1		0.10 g

第 1 3 層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	2.0m g
ゼラチン		1.0 g
化合物 C p d-C		0.010 g
化合物 C p d-M		0.020 g
高沸点有機溶媒 O i l-1		0.020 g



高沸点有機溶媒O i l - 6	銀量	0.020 g
染料E - 2 の微結晶固体分散物		0.25 g
第 1 4 層：感光性乳剤層		
乳剤T	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.40 g
カプラーC - 1		5.0m g
カプラーC - 2		0.5m g
高沸点有機溶媒O i l - 5		2.0m g
化合物C p d - Q		0.20 g
染料D - 6		4.0m g
第 1 5 層：低感度青感性乳剤層		
乳剤L	銀量	0.10 g
乳剤M	銀量	0.10 g
乳剤N	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC - 8		0.030 g
カプラーC - 9		0.030 g
カプラーC - 1 0		0.30 g
化合物C p d - B		0.015 g
化合物C p d - I		8.0m g
化合物C p d - K		1.0m g
紫外線吸収剤U - 5		0.015 g
添加剤P - 1		0.020 g
第 1 6 層：中感度青感性乳剤層		
乳剤N	銀量	0.20 g
乳剤O	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.80 g
カプラーC - 8		0.030 g
カプラーC - 9		0.030 g

カプラーC-10	0.30 g
化合物C p d-B	0.010 g
化合物C p d-E	0.020 g
化合物C p d-N	2.0m g
紫外線吸収剤U-5	0.015 g
添加剤P-1	0.020 g

第17層：高感度青感性乳剤層

乳剤P	銀量	0.20 g
乳剤Q	銀量	0.15 g
ゼラチン		2.00 g
カプラーC-8		0.10 g
カプラーC-9		0.15 g
カプラーC-10		1.10 g
カプラーC-3		0.010 g
高沸点有機溶媒O i l-5		0.020 g
化合物C p d-B		0.060 g
化合物C p d-D		3.0m g
化合物C p d-E		0.020 g
化合物C p d-F		0.020 g
化合物C p d-N		5.0m g
紫外線吸収剤U-5		0.060 g
添加剤P-1		0.010 g

第18層：第1保護層

ゼラチン	0.70 g
紫外線吸収剤U-1	0.020 g
紫外線吸収剤U-5	0.030 g
紫外線吸収剤U-2	0.10 g
化合物C p d-B	0.030 g
化合物C p d-O	5.0m g

化合物C p d - A	0.030 g
化合物C p d - H	0.20 g
染料D - 1	8.0m g
染料D - 2	0.010 g
染料D - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒O i l - 3	0.040 g

第 1 9 層：第 2 保護層

コロイド銀	銀量	2.5m g
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径 $0.06\mu\text{m}$ 、A g I 含量 1モル%）		
	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.80 g
紫外線吸収剤U - 2		0.030 g
紫外線吸収剤U - 5		0.030 g
高沸点有機溶媒O i l - 3		0.010 g

第 2 0 層：第 3 保護層

ゼラチン	1.00 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）	
	0.10 g
メチルメタクリレートとメタクリル酸の6：4の共重合体	
（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）	0.15 g
シリコンオイルS O - 1	0.20 g
界面活性剤W - 1	0.020 g
界面活性剤W - 2	0.040 g

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F - 1 ~ F - 9 を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H - 1 及び塗布用、乳化用界面活性剤W - 2、W - 3、W - 4 を添加した。

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1，2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2 - フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p - 安息香酸ブチルエステルを添加した。

以上のように作製した試料 101 の乾燥状態での塗布膜厚は 25.8  $\mu\text{m}$ 、温度 25℃ で蒸留水で膨潤させた場合の膨潤率は、1.78 倍であった。

表 5

試料 101 に用いた沃臭化銀乳剤											
乳剤	特徴	球相当 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	変動 係数 (%)	平均 A g l 含量 (%)	沃臭化銀粒 子の沃臭化銀組 成構造	粒子表面の A g l 含量 (%)	その他の特徴				
							①	②	③	④	⑤
A	単分散 14 面体粒子	0. 18	10	3. 5	3 重構造	2. 5	○	○		○	
B	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 3. 0	0. 20	10	2. 5	4 重構造	2. 5			○		○
C	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 5	0. 32	11	1. 8	3 重構造	0. 1		○		○	○
D	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6. 0	0. 32	21	4. 8	3 重構造	2. 0		○		○	○
E	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 6. 0	0. 48	12	2. 0	4 重構造	1. 3		○			
F	単分散 (111) 平板状粒子 平均アスペクト比 8. 0	0. 65	12	1. 6	3 重構造	0. 6		○	○		○
G	単分散立方体粒子	0. 14	9	3. 5	4 重構造	0. 3	○		○	○	

(その他の特徴)

- ①：粒子形成中に還元増感剤を添加した。
  - ②：後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。
  - ③：粒子形成中にロジウム塩を添加した。
  - ④：後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で 10% の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシエル付けた。
  - ⑤：1 粒子当たり平均 10 本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。
- なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。
- また、乳剤 B、C、E、H、J、N、Q、R、S、T には、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドと化学修飾ゼラチンを添加した。

表6 (表5の続き)

試料101に用いた沃臭化銀乳剤									
乳剤	特徴	球相当 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	変動 係数 (%)	平均 AgI含率 (%)	沃臭化銀粒 子の沃臭組 成構造	粒子表面の AgI含率 (%)	その他の特徴		
							①	②	③ ④ ⑤
H	単分散立方体粒子	0. 2 2	1 2	1. 9	4重構造	0. 7		○	
I	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比4. 0	0. 3 5	1 2	3. 5	5重構造	1. 5	○	○	○
J	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比7. 0	0. 4 0	2 1	2. 0	4重構造	2. 2		○	○
K	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比8. 5	0. 6 5	1 3	1. 7	3重構造	1. 3	○	○	○
L	単分散14面体粒子	0. 3 0	9	7. 5	3重構造	0. 8			○
M	単分散14面体粒子	0. 3 0	9	7. 5	3重構造	2. 5		○	○
N	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比3. 0	0. 3 5	1 3	2. 1	5重構造	4. 0	○	○	○

(その他の特徴)

- ①：粒子形成中に還元増感剤を添加した。  
 ②：後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。  
 ③：粒子形成中にロジウム塩を添加した。  
 ④：後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシエル付けた。  
 ⑤：1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。  
 なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。  
 また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。  
 また、乳剤B, C, E, H, J, N, Q, R, S, Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

表7 (表6の続き)

試料 1 0 1 に用いた沃臭化銀乳剤											
乳剤	特徴	球相当 平均粒径 ( $\mu$ m)	変動 係数 (%)	平均 A g l 含率 (%)	ハロゲン化銀粒 子のハロゲン組 成構造	粒子表面の A g l 含率 (%)	その他の特徴				
							①	②	③	④	⑤
O	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 5. 0	0. 4 5	9	2. 5	4 重構造	1. 0		○	○	○	○
P	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 9. 0	0. 7 0	2 1	2. 8	3 重構造	0. 5	○	○			○
Q	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 9. 0	0. 8 5	8	1. 0	4 重構造	0. 5	○	○			○
R	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 5. 0	0. 4 0	1 5	8. 0	4 重構造	4. 0	○	○			○
S	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 0	0. 7 0	1 3	1 2. 5	4 重構造	3. 0		○	○		○
T	単分散 (1 1 1) 平板状粒子 平均アスペクト比 4. 0	0. 4 5	1 3	1 0. 5	4 重構造	2. 8	○	○			○

(その他の特徴)

- ①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。  
 ②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。  
 ③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。  
 ④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシエル付けした。  
 ⑤: 1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。  
 なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。  
 また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。  
 また、乳剤B, C, E, H, J, N, Q, R, S, Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

表 8

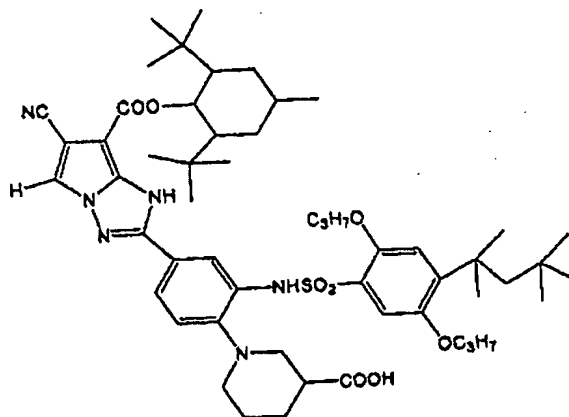
乳 剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 m o l あたりの添加量 ( g )	増感色素添加時期
A	S - 1	0. 01	後熟した後
	S - 2	0. 20	後熟する前
	S - 3	0. 02	"
	S - 8	0. 08	"
	S - 1 3	0. 05	"
B	S - 2	0. 20	後熟する前
	S - 8	0. 08	"
	S - 1 3	0. 05	"
	S - 1 4	0. 01	"
C	S - 2	0. 20	後熟する前
	S - 8	0. 08	"
	S - 1 3	0. 20	"
D	S - 2	0. 20	後熟した後
	S - 3	0. 05	"
	S - 8	0. 08	後熟する前
	S - 1 3	0. 25	"
E	S - 1	0. 01	後熟する前
	S - 2	0. 25	"
	S - 8	0. 05	"
	S - 1 3	0. 25	後熟した後
F	S - 2	0. 25	後熟する前
	S - 3	0. 02	"
	S - 8	0. 05	"
G	S - 4	0. 33	後熟した後
	S - 5	0. 05	"
	S - 1 2	0. 1	"
H	S - 4	0. 25	後熟する前
	S - 5	0. 05	後熟した後
	S - 9	0. 10	後熟する前
	S - 1 4	0. 02	後熟した後

表9 (表8の続き)

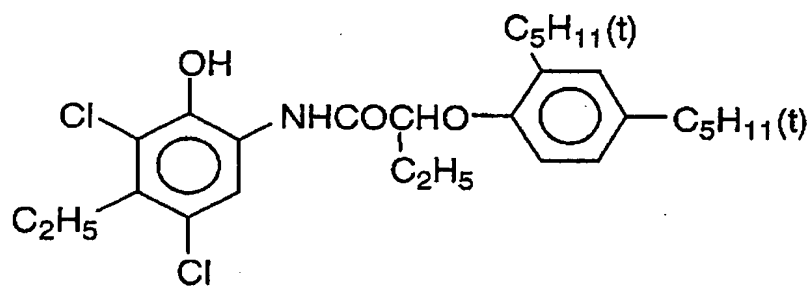
乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1molあたりの添加量 (g)	増感色素添加時期
I	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.2	"
	S-12	0.1	"
J	S-4	0.35	後熟する前
	S-5	0.05	後熟した後
	S-12	0.1	後熟する前
K	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.05	"
	S-12	0.1	"
	S-14	0.02	"
L、M	S-6	0.1	後熟した後
	S-10	0.2	"
	S-11	0.05	"
N	S-6	0.05	後熟した後
	S-7	0.05	"
	S-10	0.25	"
	S-11	0.05	"
O	S-10	0.4	後熟した後
	S-11	0.15	"
P	S-6	0.05	後熟した後
	S-7	0.05	"
	S-10	0.3	後熟する前
	S-11	0.1	"
Q	S-6	0.05	後熟する前
	S-7	0.05	"
	S-10	0.2	"
	S-11	0.25	"
R	S-15	0.35	後熟した後
	S-4	0.15	"
S	S-15	0.30	後熟した後
	S-4	0.20	"
	S-10	0.05	後熟する前
T	S-6	0.05	後熟する前
	S-10	0.30	"



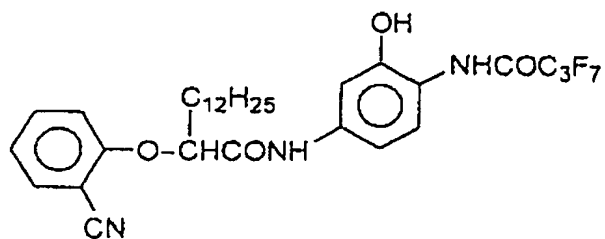
C-1



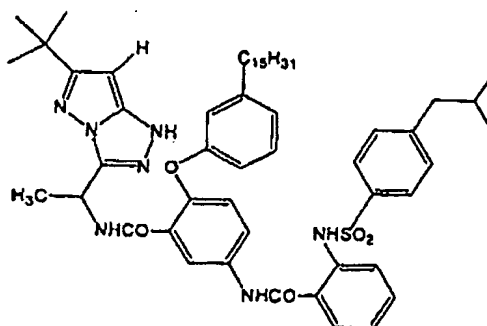
C-2



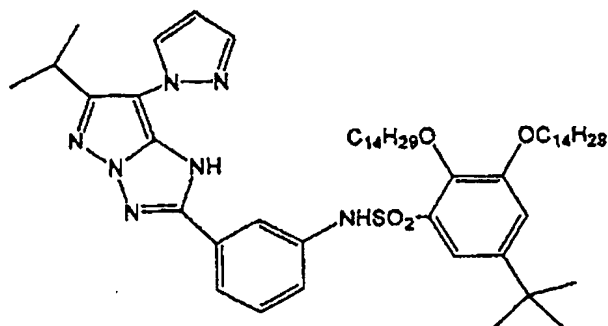
C-3



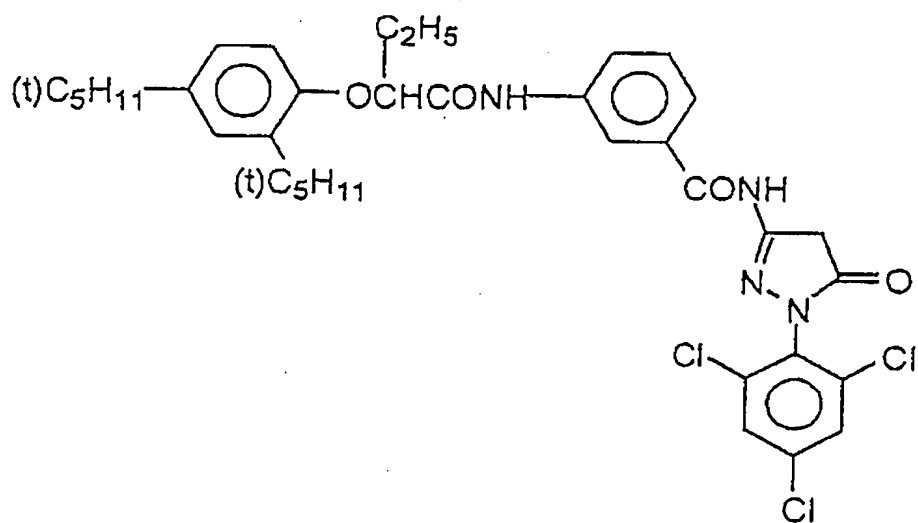
C-4



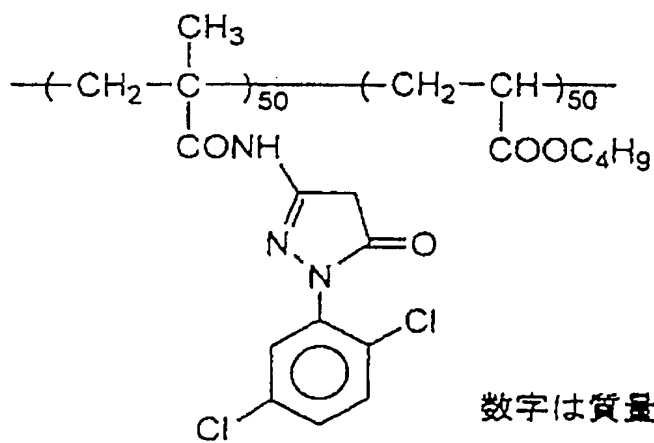
C-5



C-6



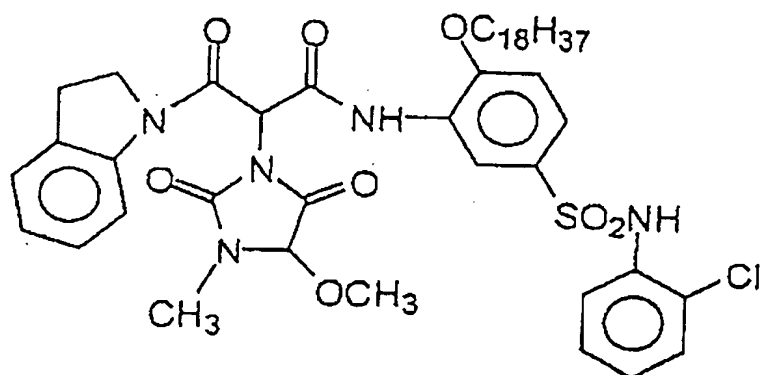
C-7



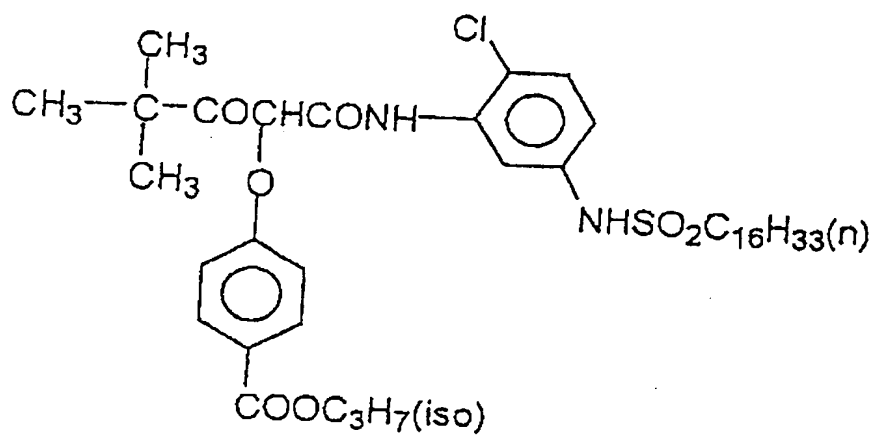
数字は質量%

平均分子量：約25,000

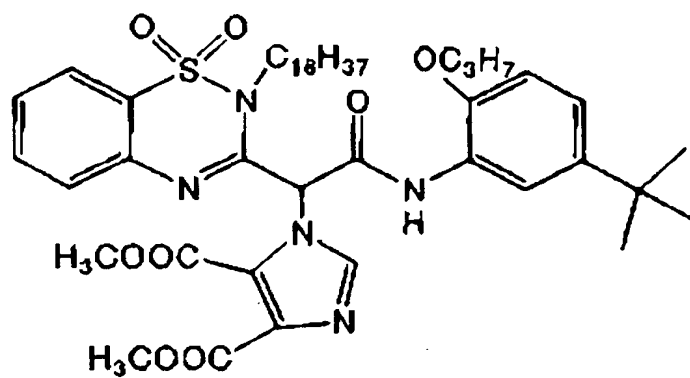
C-8



C-9

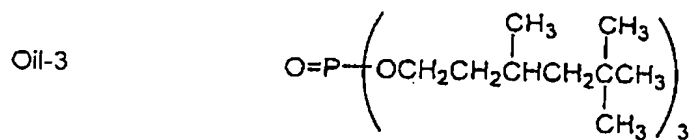


C-10

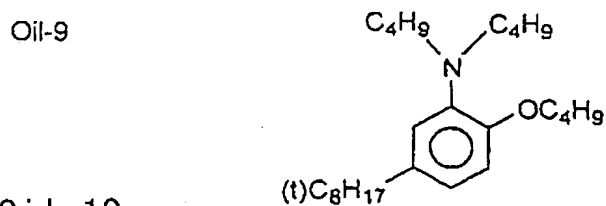
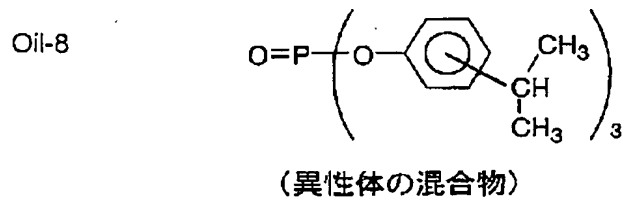
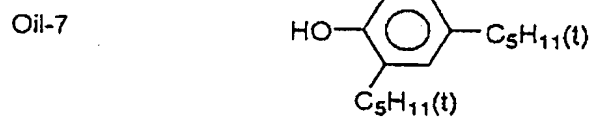
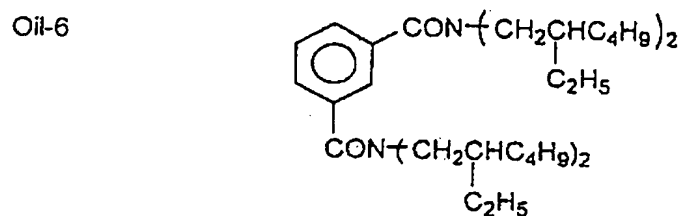
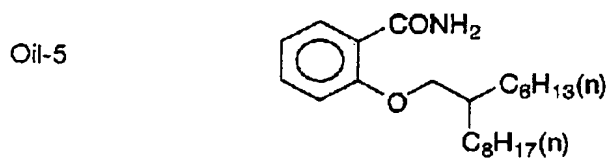


Oil-1                      リン酸トリ-*n*-ヘキシル

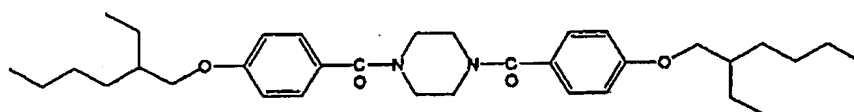
Oil-2                      リン酸トリクレジル



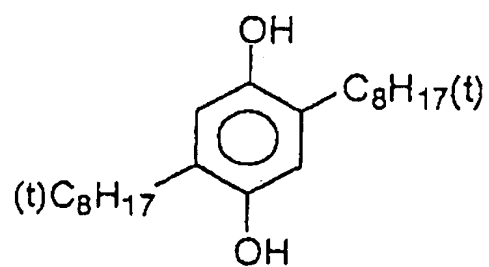
Oil-4                      リン酸トリシクロヘキシル



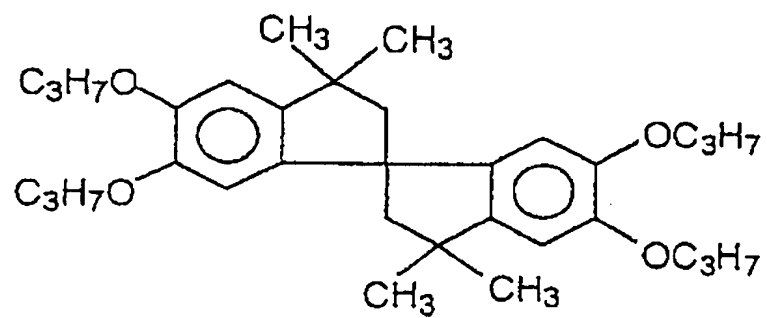
Oil-10



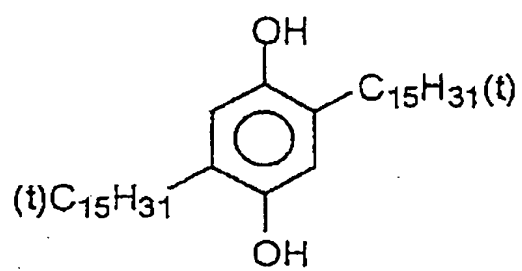
Cpd-A



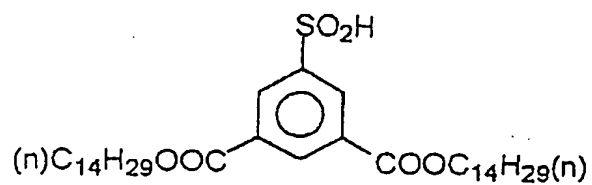
Cpd-B



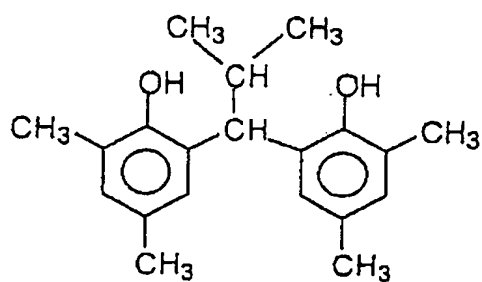
Cpd-C



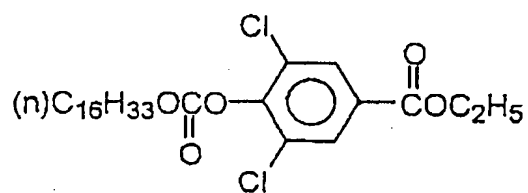
Cpd-D



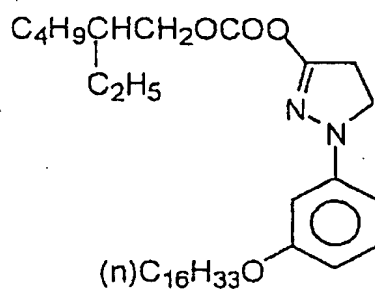
Cpd-E



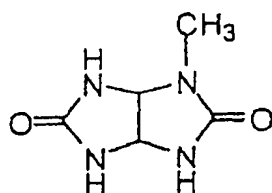
Cpd-F



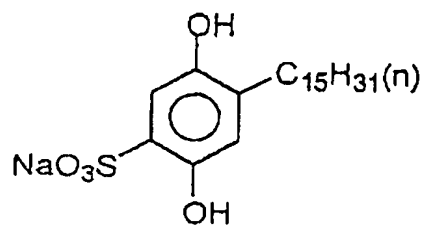
Cpd-G



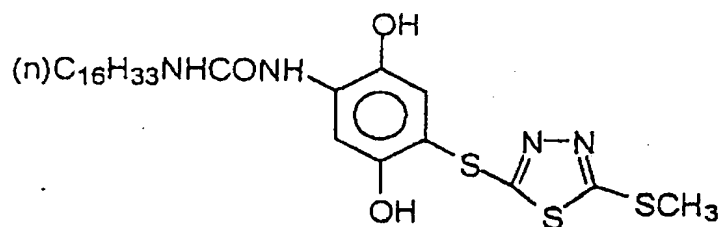
Cpd-H



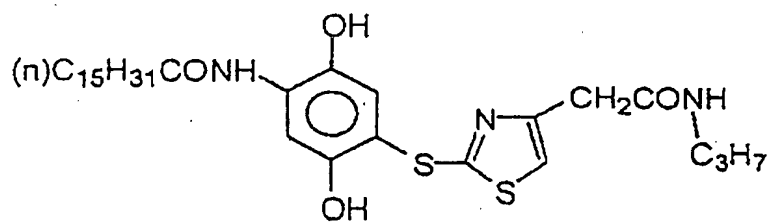
Cpd-I



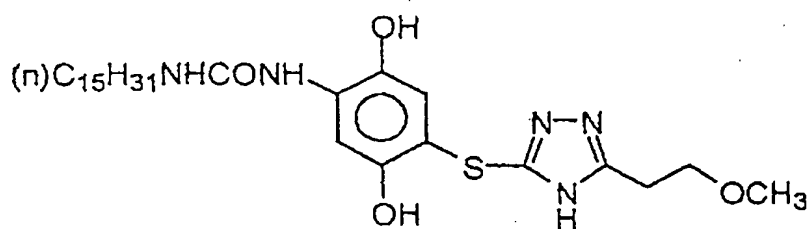
Cpd-J



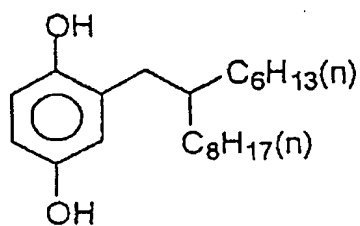
Cpd-K



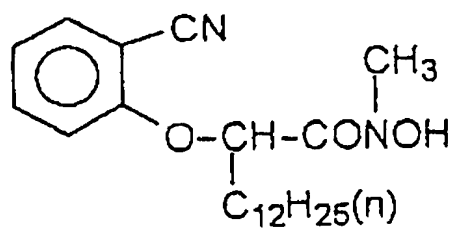
Cpd-L



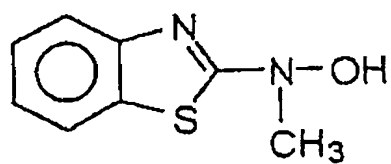
Cpd-M



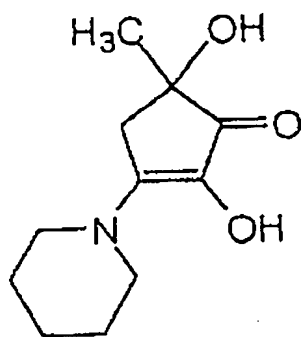
Cpd-N



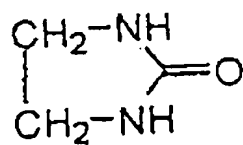
Cpd-O



Cpd-P

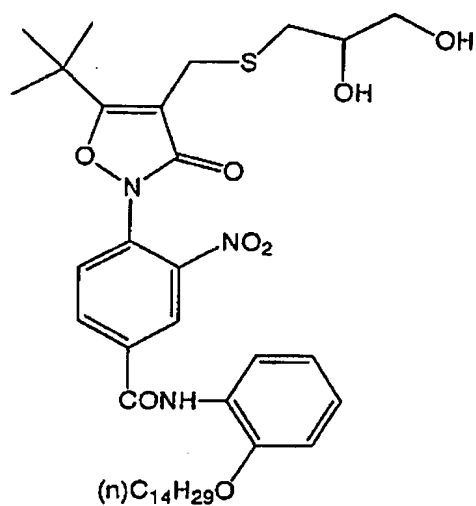


Cpd-Q

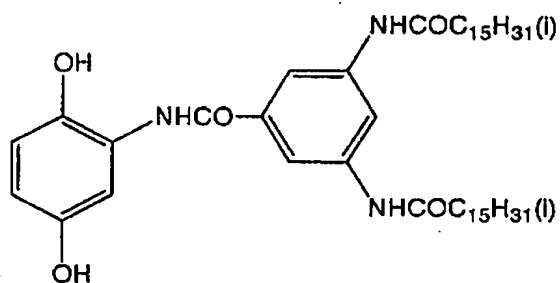




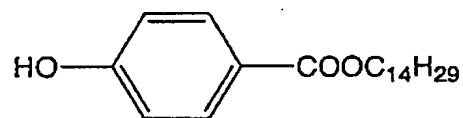
C p d - R



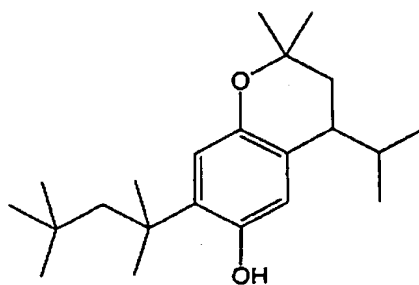
C p d - S



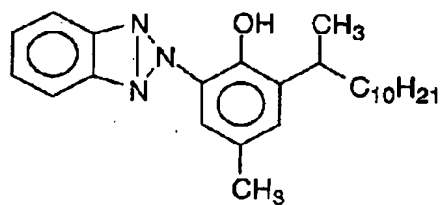
C p d - T



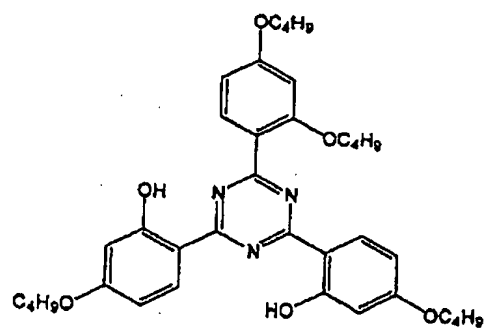
C p d - U



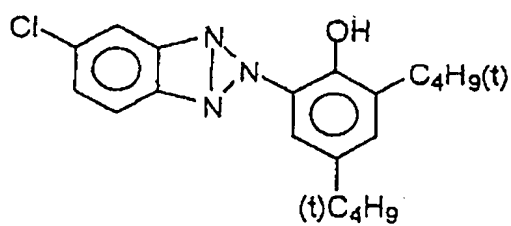
U-1



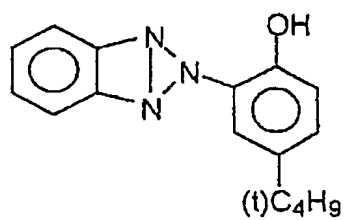
U-2



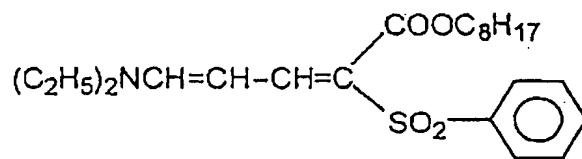
U-3



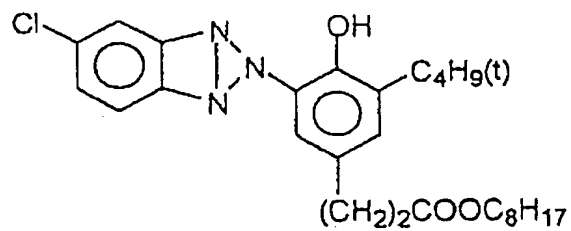
U-4



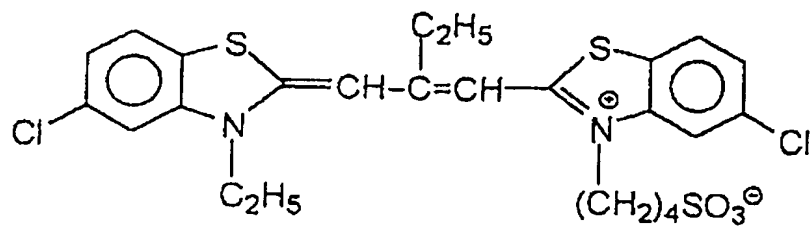
U-5



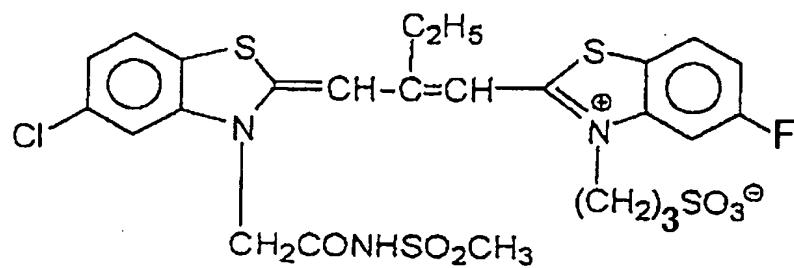
U-6



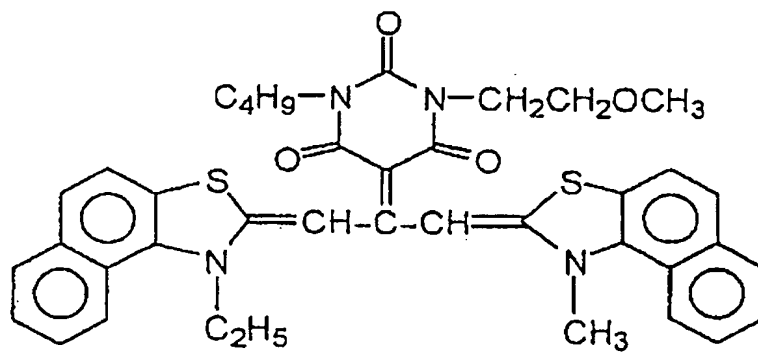
S-1



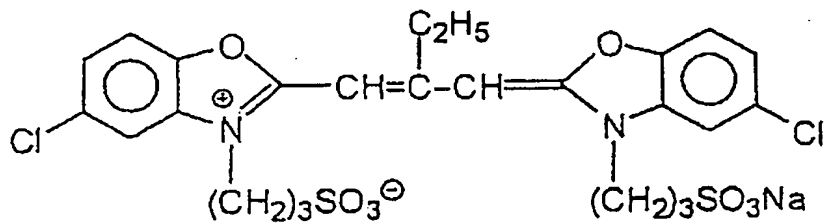
S-2



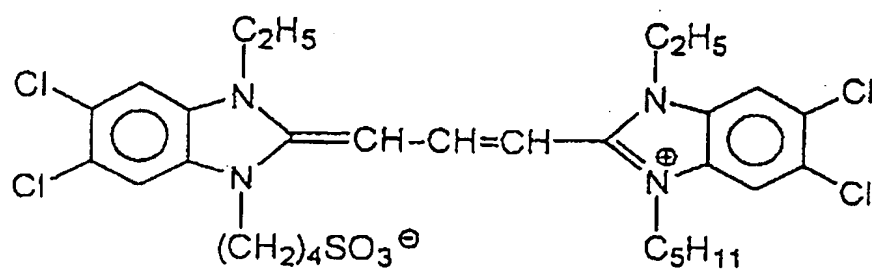
S-3



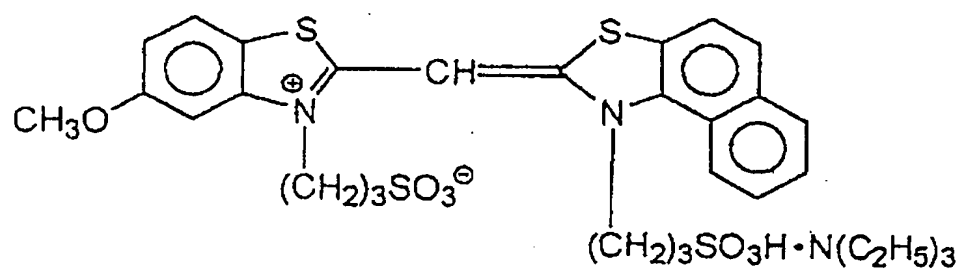
S-4



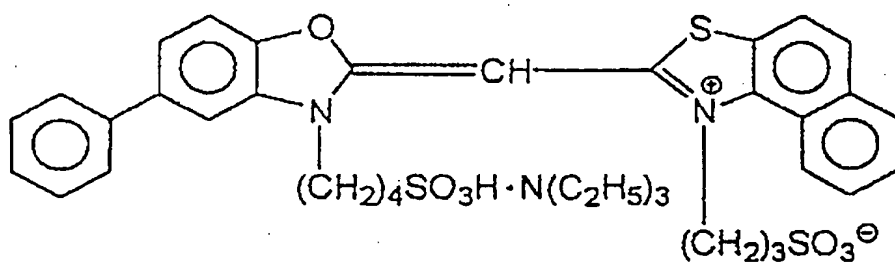
S-5



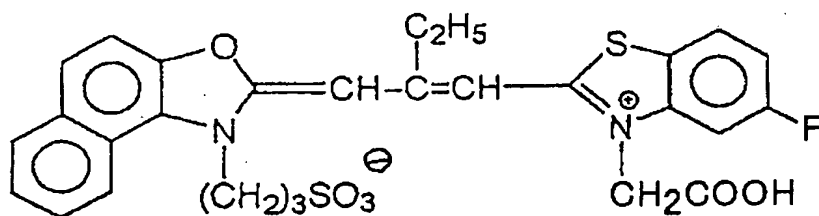
S-6



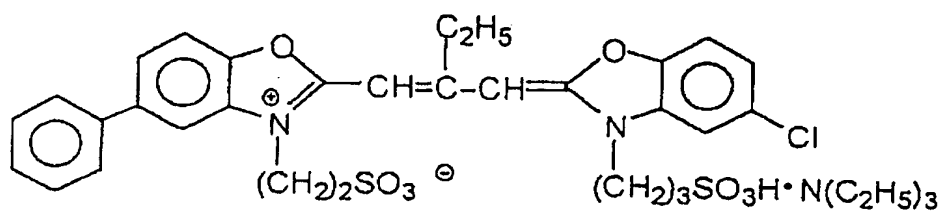
S-7



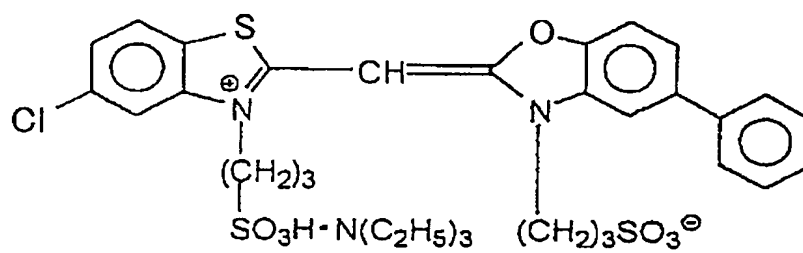
S-8



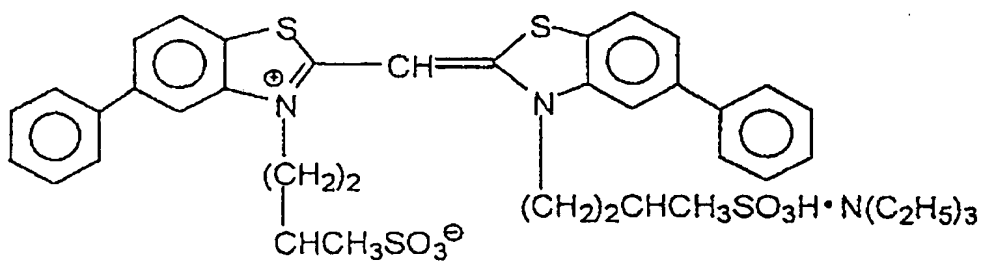
S-9



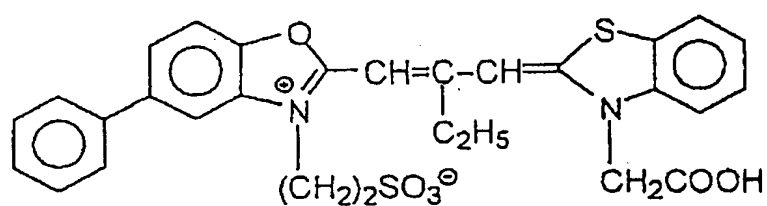
S-10



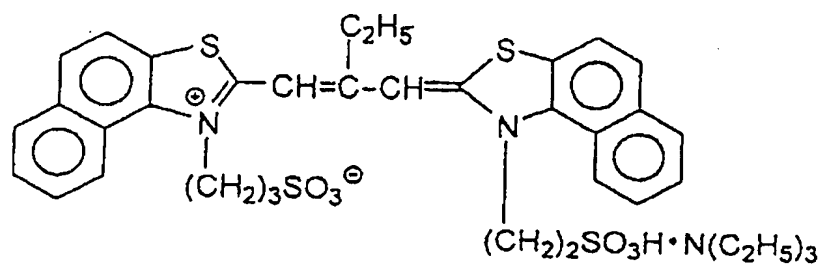
S-11



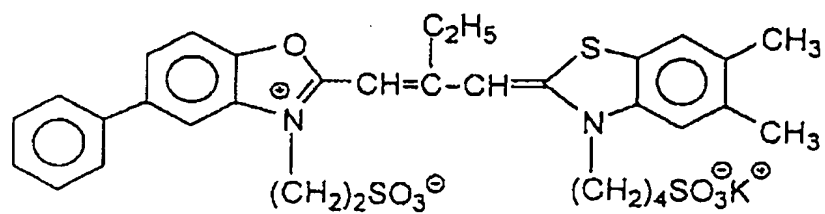
S-12



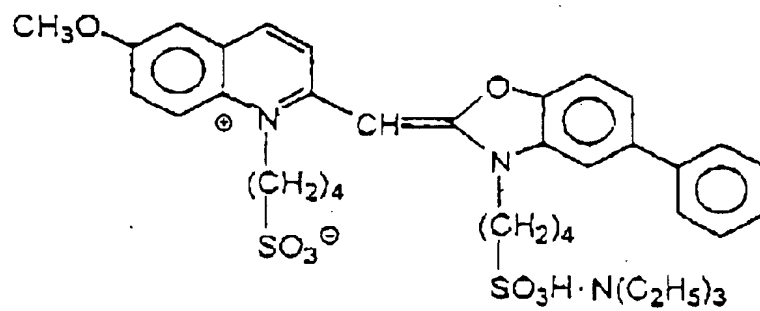
S-13



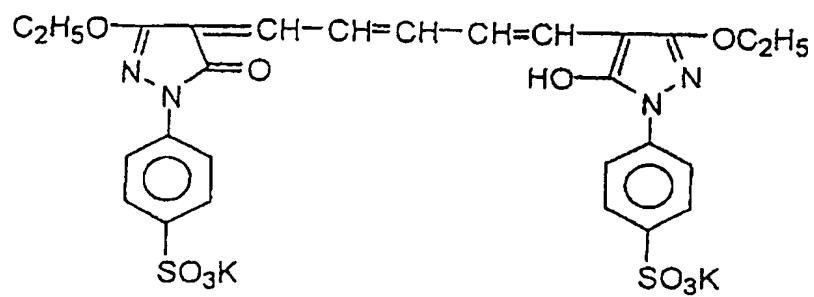
S-14



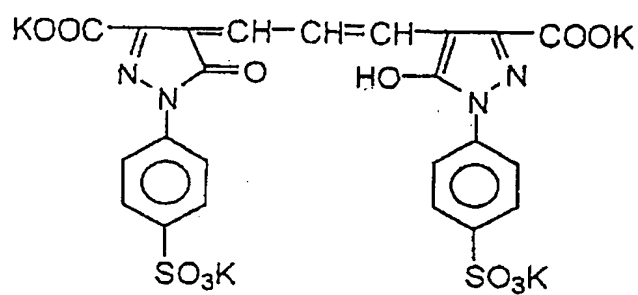
S-15



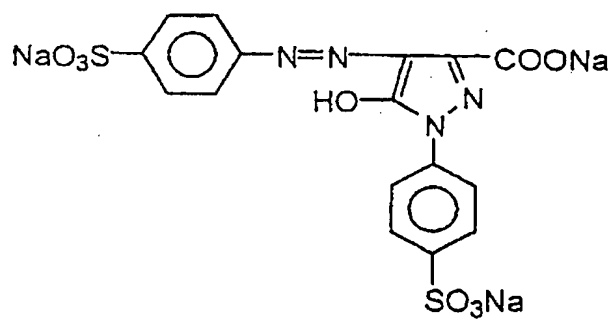
D-1



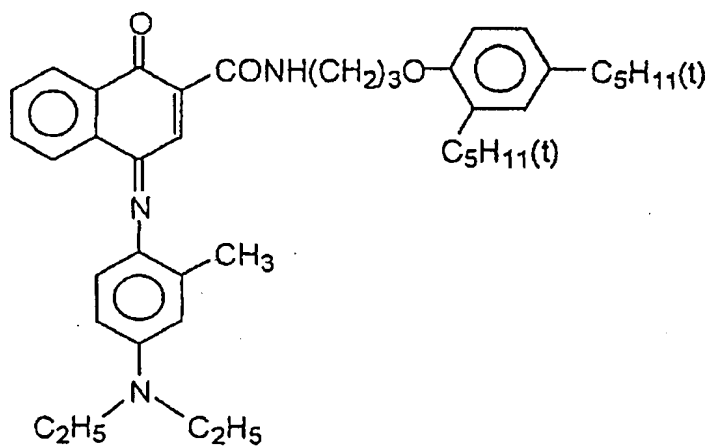
D-2



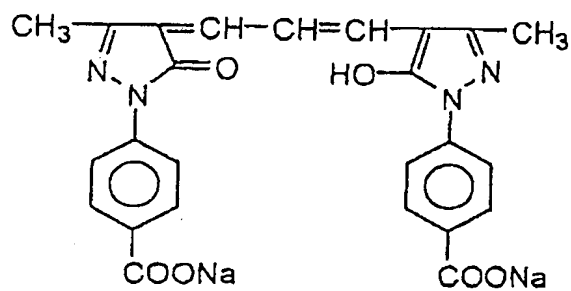
D-3



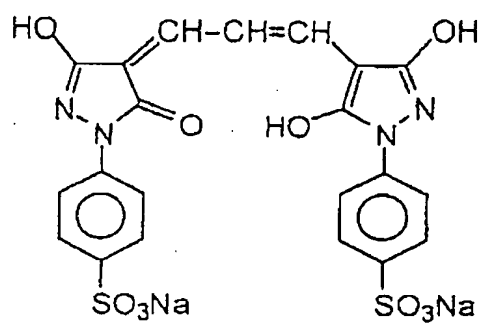
D-4



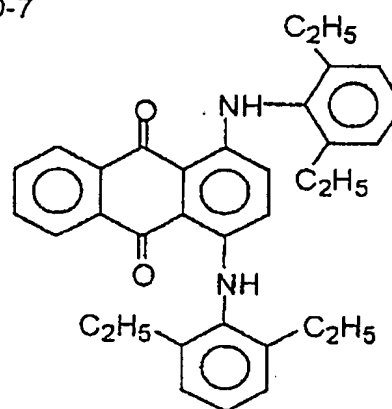
D-5



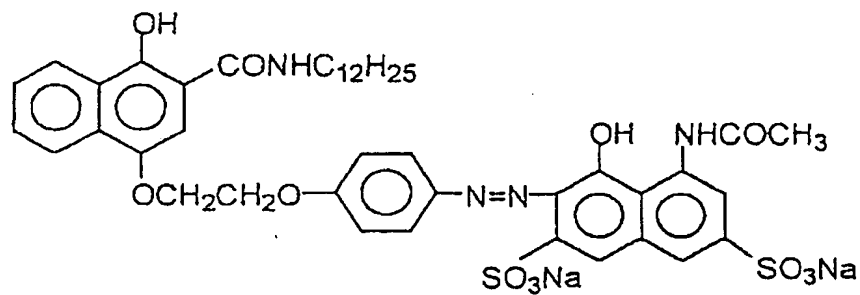
D-6



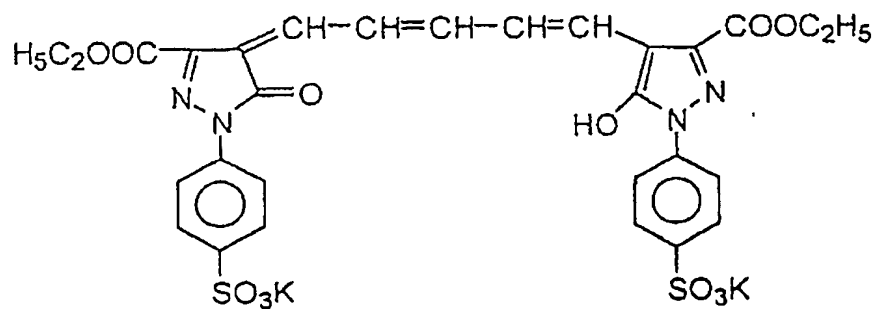
D-7



D-8

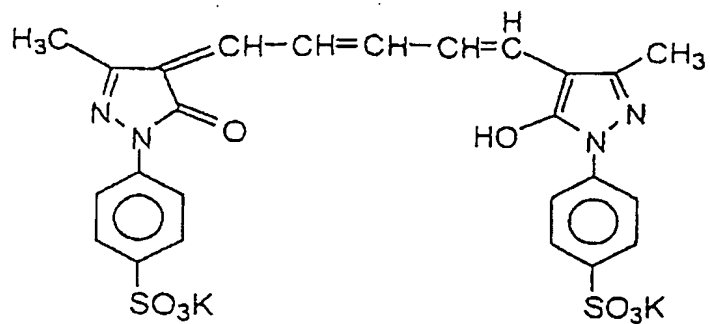


D-9

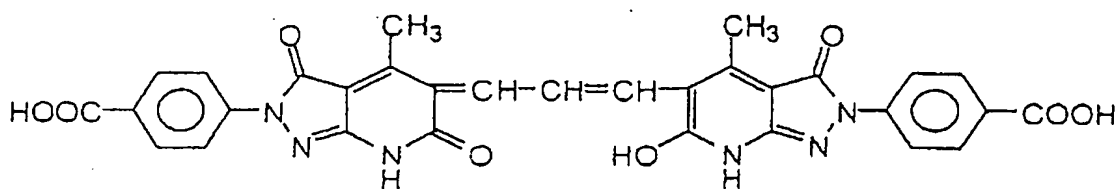




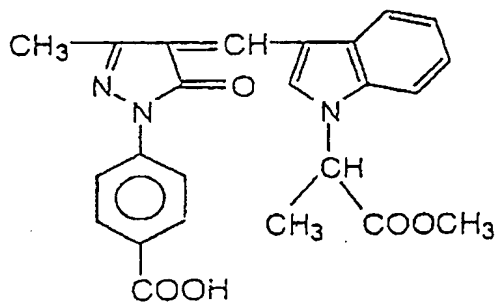
D-10



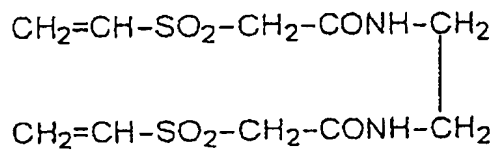
E-1



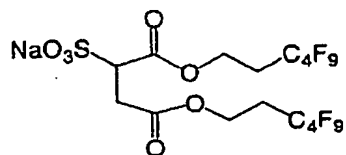
E-2



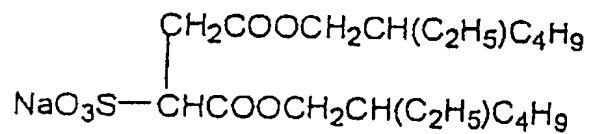
H-1



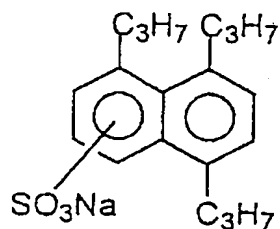
W-1



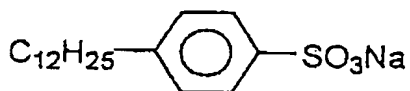
W-2



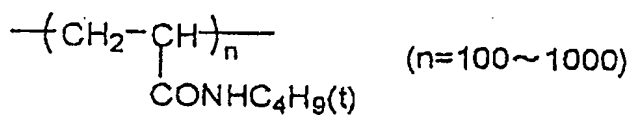
W-3



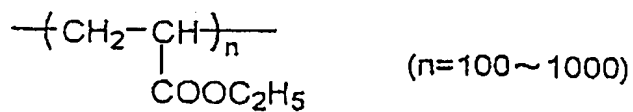
W-4



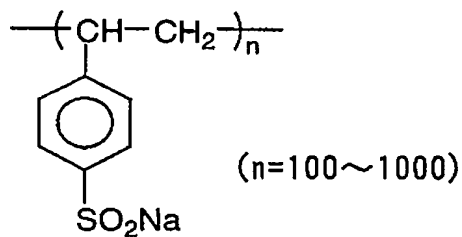
P-1



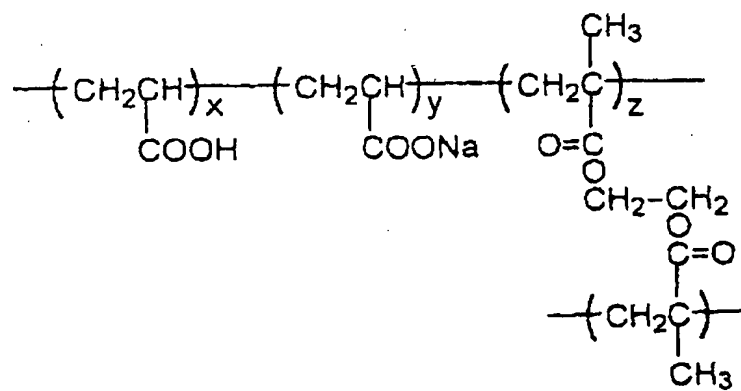
P-2



P-3

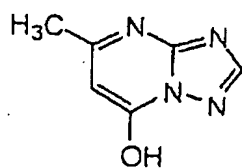


P-4

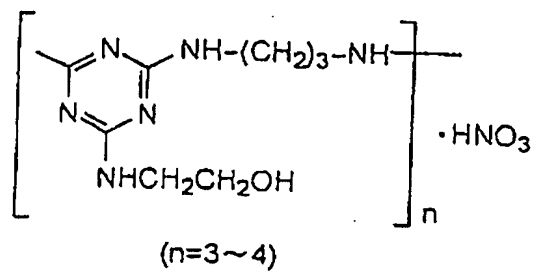


$$x : y : z = 42.5 : 7.5 : 50$$

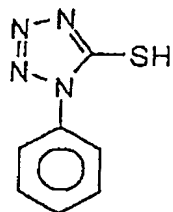
F-1



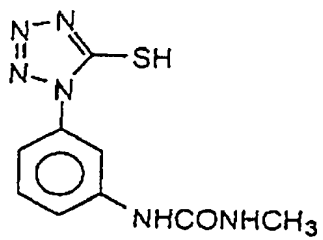
F-2



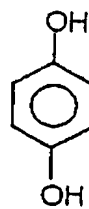
F-3



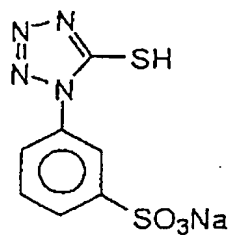
F-4



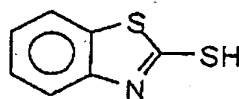
F-5



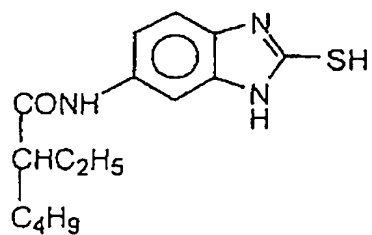
F-6



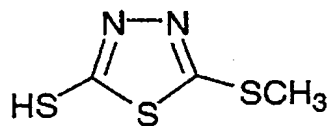
F-7



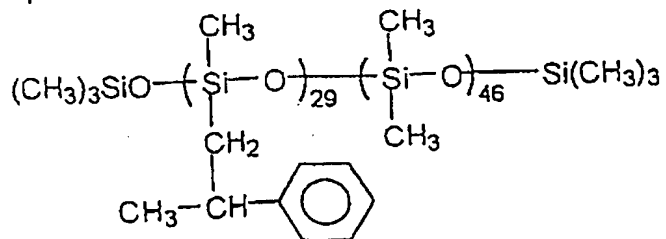
F-8



F-9



SO-1



## 有機固体分散染料の分散物の調製

### (染料E-1の分散物の調製)

染料E-1のウェットケーキ(E-1の正味量として270g)にBASF社製Pluronic F88(商品名、エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 100gおよび水を加えて攪拌し4000gとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2、商品名)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5l/minで2時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.30μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は20%であった。

### (染料E-2の固体分散物の作製)

水を30質量%含むE-2のウェットケーキ1400gに水及びW-3を270g加えて攪拌し、E-2濃度40質量%のスラリーとした。次に分砕機、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2、商品名)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎し、E-2の固体微粒子分散物を得た。これをイオン交換水で、20質量%に希釈し、固体微粒子分散物を得た。平均粒子サイズは、0.15μmであった。

下記に示す現像処理工程を(現像処理A)とした。

評価にあたっては、試料101の未露光のものと完全に爆光したものを1:1の比率で、補充量がタンク容量の4倍になるまでランニング処理した後を使用した。

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38℃	12L	2200mL/m <sup>2</sup>
第一水洗	2分	38℃	4L	7500mL/m <sup>2</sup>
反 転	2分	38℃	4L	1100mL/m <sup>2</sup>
発色現像	6分	38℃	12L	2200mL/m <sup>2</sup>
前漂白	2分	38℃	4L	1100mL/m <sup>2</sup>
漂 白	6分	38℃	12L	220mL/m <sup>2</sup>

定 着	4分	38℃	8L	1100mL/m <sup>2</sup>
第二水洗	4分	40℃	8L	7500mL/m <sup>2</sup>
最終リンス	1分	25℃	2L	1100mL/m <sup>2</sup>

各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・ 5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸カリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル -3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0mg	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	9.65	9.65

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・ 5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液 に同じ
塩化第一スズ・ 2水塩	1.0 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15mL	
水を加えて	1000mL	
pH	6.00	

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	25 g	25 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	50mg	—
水酸化ナトリウム	10.0 g	10.0 g
シトラジン酸	0.5 g	0.5 g
N-エチルーN-(β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチルー4-アミノアニリン・3/2硫酸・ 1水塩	9.0 g	10.0 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	0.6 g	0.7 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	11.85	12.00

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	25 g	25 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	6.30	6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム ・ 2水塩	120 g	240 g

臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	〃
水を加えて	1000mL	〃
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000mL	1000mL
pH	7.0	7.0

## (2) 試料102～105の作製

下記表10に示したように、本発明に用いられる残色低減剤化合物を第一層に1m<sup>2</sup>あたり0.8mmolを添加して、試料102～105を作製した。

## (3) 評価

作製した感光材料試料にハイライト部に相当する露光を実施し、前記処理工程を施した。

処理後、日立製作所(株)製U-3500型分光光度計を用いて540nmの吸光度を測定した。

結果を表10に示す。

表 1 0

試料番号	残色低減剤	結果		備考
		D (540nm)	$\Delta D$	
101	無添加	0. 1 8 6	—	比較例
102	E-1)	0. 1 7 8	0. 0 0 8	本発明
103	E-2)	0. 1 7 5	0. 0 1 1	本発明
104	E-3)	0. 1 7 1	0. 0 1 5	本発明
105	E-5)	0. 1 7 0	0. 0 1 6	本発明

表 1 0 において、D(540nm)は540nmにおける吸光度、 $\Delta D$ は残色低減剤を加えない場合との吸光度差を表し、D(540nm)が小さいほど、 $\Delta D$ が大きいほど残色低減効果が大きいことを示す。

表 1 0 から明らかなように、本発明に用いられる残色低減剤化合物は残色低減効果を示すことがわかった。

#### (実施例－2)

実施例－1 の試料 1 0 1 に対して、以下のように化合物を添加して試料 2 0 2 ～ 2 1 2 とした。



表 1 1 試料の構成

試料		添加した化合物	添加方法	添加した層(量/m <sup>2</sup> )
1 0 1	比較例	無し	—	—
2 0 2	本発明	A-2	水溶液として塗布液に添加した。	第1層 (0. 2 g)
2 0 3	本発明	A-2	固体分散物として塗布液に添加した。	第1層 (0. 2 g)
2 0 4	本発明	A-2	固体分散物として塗布液に添加した。	第4層 (0. 1 g) 第9層 (0. 1 g)
2 0 5	本発明	A-2	固体分散物として塗布液に添加した。	第2層 (0. 3 g) 第13層 (0. 1 g)
2 0 6	本発明	C-13 Cpd-S Oil-8	乳化分散物として塗布液に添加した。 (乳化分散にはW-3を用いた)	第1層 (C-13:0. 3 g、 Cpd-S:0. 3 g、 Oil-8:0. 4 g)
2 0 7	本発明	B-10	水溶液として塗布液に添加した。	第1層 (0. 2 g)
2 0 8	本発明	B-10	固体分散物として塗布液に添加した。	第1層 (0. 2 g)
2 0 9	本発明	B-10	固体分散物として塗布液に添加した。	第4層 (0. 1 g) 第9層 (0. 1 g)
2 1 0	本発明	B-21 Cpd-S Oil-8	乳化分散物として塗布液に添加した。 (乳化分散にはW-3を用いた)	第1層 (B-21:0. 3 g、 Cpd-S:0. 3 g、 Oil-8:0. 4 g)
2 1 1	本発明	B-11	固体分散物として塗布液に添加した。	第4層 (0. 1 g) 第9層 (0. 1 g) 第13層 (0. 0 5 g)
2 1 2	本発明	B-15	固体分散物として塗布液に添加した。	第5層 (0. 1 g) 第10層 (0. 1 g)

固体分散物は以下のようにして調製した。

化合物 5. 0 g に水 1 0 0 m l と、分散剤 W-3 を 0. 5 g を加え、ジルコニアビーズ (平均粒径 0. 3 m m) を 9 0 0 g 加えて、容量 1. 5 L の容器に入れ、サンドグラインダーミル (アイメックス株式会社製; 形式 T S G-1/8 G-4 U) で 1 5 0 0 r p m で 4 8 時間分散した。分散物の平均球相当径は 0. 6 0 μ m であった。

なお試料 2 1 1 に使用した固体分散物には、分散剤として W-3 に加え、分散剤 B-1 を化合物に対して質量比 8 % になるように添加した。

また水溶液として添加する場合には、本発明の化合物が有する全ての酸基を中

和するのに必要な量の 1. 2 倍量の水酸化ナトリウムを添加して水溶液を調製した。

(試料の評価)

上記、(現像処理 A) において第 2 水洗の温度を 15℃とした以外は実施例 1 と同様に白地の着色を評価した。

表 12 評価結果

試料		540nmの 吸光度
101	比較例	0.260
202	本発明	0.232
203	本発明	0.215
204	本発明	0.214
205	本発明	0.208
206	本発明	0.210
207	本発明	0.215
208	本発明	0.202
209	本発明	0.198
210	本発明	0.200
211	本発明	0.205
212	本発明	0.203

以上のように一般式 (I) の化合物を固体分散物または前駆体として感光材料に内蔵することにより、更に好ましい結果が得られた。

(実施例 - 3)

特開 2003-114504 号の実施例 10 の試料 101 の追試試料を作成し 301 とした。試料 301 に対して表 13 に示したとおり、本発明の化合物を添加して試料 302 ~ 305 とした。

表 1 3 試料の構成

試料		添加した化合物	添加方法	添加した層 (量/m <sup>2</sup> )
3 0 1	比較例	無し	—	—
3 0 2	本発明	A-2	水溶液として塗布液に添加した。	第2層 (0. 2 g)
3 0 3	本発明	A-2	固体分散物として塗布液に添加した。	第2層 (0. 2 g)
3 0 4	本発明	B-10	水溶液として塗布液に添加した。	第2層 (0. 2 g)
3 0 5	本発明	B-10	固体分散物として塗布液に添加した。	第1層 (0. 2 g)
3 0 6	本発明	B-10	固体分散物として塗布液に添加した。	第3層 (0. 1 g) 第7層 (0. 1 g)

試料 3 0 1 から 3 0 6 を未露光の状態で特開 2 0 0 3 - 1 1 4 5 0 4 号の実施例 1 0 記載の処理工程で水洗温度を摂氏 2 0 ℃にした以外同様にして処理した。試料 3 0 1 の 5 6 0 nm の吸収に対する濃度差で表 1 4 に示した。数値が少ない程増感色素の残留が少なく好ましい。

表 1 4

試料		5 6 0 nm の濃度差
3 0 1	比較例	0 (基準)
3 0 2	本発明	- 0. 0 6 2
3 0 3	本発明	- 0. 1 0 0
3 0 4	本発明	- 0. 0 8 5
3 0 5	本発明	- 0. 1 1 0
3 0 6	本発明	- 0. 1 1 5

以上のように本発明の化合物により好ましい結果が得られた。

#### (実施例-4)

試料 1 0 1 及び 2 0 1 ~ 2 1 2 の乳剤 A ~ T をそれぞれ A 2 ~ T 2 に変更した以外同様にして試料 4 0 1 及び 4 1 1 ~ 4 2 2 とした。

表15 乳剤A2～G2の構成（全て沃臭化銀粒子である）

乳剤	特徴	球相当平均粒子直径(μm)	変動係数(%)	平均沃化銀含有率(%)	沃臭化銀粒子の沃臭化銀組成構造	粒子表面の平均沃化銀含有率(%)	その他の特徴					
							①	②	③	④	⑤	⑥
A2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比11.0	0.27	18	3.0	3重構造	2.5		○				○
B2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比13.0	0.30	20	3.3	2重構造	1.5		○	○			○
C2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比14.0	0.32	19	3.5	3重構造	2.1		○				○
D2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比16.0	0.35	18	3.0	3重構造	0.9		○				○
E2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比12.0	0.55	17	2.3	3重構造	0.8		○			○	
F2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比20.0	0.66	20	2.0	3重構造	1.0		○				○
G2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比4.0	0.25	15	3.0	3重構造	1.8	○			○		

(その他の特徴)

- ①：粒子形成中に還元増感剤を添加した。
- ②：後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。
- ③：粒子形成中にロジウム塩を添加した。
- ④：後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシェルフけた。
- ⑤：1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。  
なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。  
また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。  
また、乳剤B、C、E、H、J、N、Q、R、S、Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。
- ⑥：平板状粒子の頂点のうち少なくとも1カ所に突起物を有する粒子である。

表16 (表15の続き) 乳剤H2~N2の構成(全て沃臭化銀粒子である)

乳剤	特徴	球相平均 粒子直径( $\mu\text{m}$ )	変動 係数 (%)	平均沃化銀 含有率(%)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 化銀粒 子のNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 組 成構造	粒子表面の 平均沃化銀 含有率(%)	その他の特徴					
							①	②	③	④	⑤	⑥
H2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比15.0	0.27	13	4.0	2重構造	2.9		○	○			○
I2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比18.0	0.30	15	3.7	2重構造	2.5		○				○
J2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比21.0	0.42	14	2.8	3重構造	1.9		○				○
K2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比18.0	0.63	20	1.8	3重構造	1.5		○				○
L2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比16.0	0.28	18	2.2	3重構造	2.8		○	○			○
M2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比15.0	0.30	15	3.5	3重構造	2.5		○				○
N2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比14.0	0.35	18	3.0	3重構造	1.5		○				○

(その他の特徴)

①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。

②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。

③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。

④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシェレ付けた。

⑤: 1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。

なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。

また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。

また、乳剤B, C, E, H, J, N, Q, R, S, Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

⑥: 平板状粒子の頂点のうち少なくとも1カ所に突起物を有する粒子である。

表17 (表16の続き) 乳剤O2～T2の構成 (全て沃臭化銀粒子である)

乳剤	特徴	球相当平均粒子直径(μm)	変動係数(%)	平均沃化銀含有率(%)	沃化銀粒子の沃化銀組成構造	粒子表面の平均沃化銀含有率(%)	その他の特徴					
							①	②	③	④	⑤	⑥
O2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比20.0	0.45	15	2.7	4重構造	1.7	○	○				○
P2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比11.0	0.70	15	1.3	5重構造	1.8	○	○		○	○	
Q2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比13.0	0.80	18	2.5	3重構造	4.0	○	○				○
R2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比8.0	0.45	15	8.8	4重構造	1.7	○	○			○	
S2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比11.0	0.65	14	7.5	5重構造	1.8	○	○		○	○	
T2	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比18.0	0.50	18	10.5	3重構造	3.0	○	○				○

(その他の特徴)

- ①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。  
 ②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。  
 ③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。  
 ④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシェル付けた。  
 ⑤: 1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。  
 なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。  
 また、粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。  
 また、乳剤B, C, E, H, J, N, Q, R, S, Tには、乳剤調整時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。  
 ⑥: 平板状粒子の頂点のうち少なくとも1カ所に突起物を有する粒子である。

表 18 乳剤 A 2 ～ P 2 の分光増感

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 m o l あたりの添加量 (g)	増感色素添加時期
A 2	S - 1	1. 00	後熟した後
	S - 2	0. 30	後熟する前
	S - 3	0. 30	"
B 2	S - 1	1. 20	後熟する前
	S - 2	0. 30	"
	S - 3	0. 20	"
C 2	S - 1	1. 00	後熟する前
	S - 2	0. 40	"
	S - 3	0. 20	"
D 2	S - 1	1. 30	後熟した後
	S - 2	0. 40	"
	S - 3	0. 10	後熟する前
E 2	S - 1	1. 40	後熟する前
	S - 2	0. 50	"
	S - 3	0. 20	"
F 2	S - 1	1. 40	後熟する前
	S - 2	0. 60	"
	S - 3	0. 20	"
G 2	S - 4	0. 90	後熟した後
	S - 5	0. 20	"
H 2	S - 4	1. 20	後熟する前
	S - 5	0. 30	後熟した後

表 19 (表 18 つづき)

乳 剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1 m o l あたりの添加量 (g)	増感色素添加時期
I 2	S - 4	1.40	後熟する前
	S - 5	0.20	"
J 2	S - 4	1.40	後熟する前
	S - 5	0.20	後熟した後
	S - 6	0.20	"
K 2	S - 4	1.30	後熟する前
	S - 5	0.30	"
	S - 6	0.20	"
L 2、 M 2	S - 6	0.20	後熟した後
	S - 7	0.20	"
	S - 8	1.00	"
N 2	S - 6	0.20	後熟した後
	S - 7	0.20	"
	S - 8	1.10	"
O 2	S - 7	0.30	後熟した後
	S - 8	1.50	"
P 2	S - 6	0.06	後熟した後
	S - 7	0.30	"
	S - 8	1.40	"
Q 2	S - 6	0.10	後熟する前
	S - 7	0.20	"
	S - 8	1.30	"
R 2	S - 4	0.80	後熟した後
	S - 6	0.70	"
S 2	S - 4	0.80	後熟した後
	S - 6	0.60	後熟する前
T 2	S - 7	0.10	後熟する前
	S - 8	1.30	"

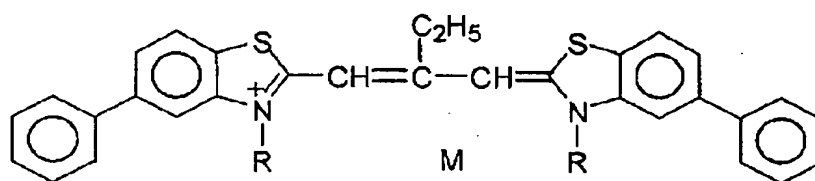
試料 401、411～422 について実施例 1 と同様に評価したところ、本発明は良好な結果を与えた。

(実施例－5)



実施例 2 の表 1 1 の試料 1 0 1、2 0 3 において、第 7 層のハロゲン化乳剤にさらに下記の増感色素を添加して増感色素を多層吸着させた以外は同様にして評価した。その結果、下記の表 2 0 のように、増感色素を多層吸着させたことによる残色悪化を顕著に改良できることが分った。

増感色素 (SS-1) と (SS-2) を 1:1 の比率で 2 層目として被覆させた。



(SS-1) :  $R=(CH_2)_3SO_3^-$  ,  $M=HN^+(C_2H_5)_3$

(SS-2) :  $R=(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$  ,  $M=3Br^-$

表 2 0

試料		540mm の吸光度
101 の試料の第 7 層の増感色素を多層吸着させた試料	比較例	0. 5 5 0
203 の試料の第 7 層の増感色素を多層吸着させた試料	本発明	0. 4 2 5

## 実施例 6

臭化銀八面体乳剤 (乳剤 A) および臭化銀平板乳剤 (乳剤 B および乳剤 C) の調製。

反応容器中に水 1 0 0 0 m l、脱イオン化した骨ゼラチン 2 5 g、5 0 % の  $NH_4NO_3$  水溶液 1 5 m l および 2 5 % の  $NH_3$  水溶液 7. 5 m l を加えて 5 0 °C に保ち、良く攪拌し、1 N の硝酸銀水溶液 7 5 0 m l と、1 m o l / l の臭化カリウム水溶液を 5 0 分で添加し、反応中の銀電位を - 4 0 m V に保った。得られた臭化銀粒子は八面体で、球相当径が  $0. 8 4 6 \pm 0. 0 3 6 \mu m$  であった。上記乳剤の温度を下げ、限外濾過法を用いて脱塩した。次いで、脱イオン化した

骨ゼラチン95gと水430mlとを加え、50℃でpH6.5、およびpAg8.3に調整した後、最適感度となるようにチオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を乳剤Aとした。

1. 2リットルの水に臭化カリウム6.4gと平均分子量が1万5千以下の低分子量ゼラチン6.2gを溶解させ30℃に保ちながら16.4%の硝酸銀水溶液8.1mlと23.5%の臭化カリウム水溶液7.2mlを10秒にわたってダブルジェット法で添加した。次に11.7%のゼラチン水溶液をさらに添加して75℃に昇温し40分間熟成させた後、32.2%の硝酸銀水溶液370mlと20%の臭化カリウム水溶液を、銀電位を-20mVに保ちながら10分間にわたって添加し、1分間物理熟成後温度を35℃に下げた。このようにして平均投影面積径 $2.32\mu\text{m}$ 、厚み $0.09\mu\text{m}$ 、直径の変動係数15.1%の単分散純臭化銀平板乳剤（比重1.15）を得た。この後、限外濾過法を用いて脱塩した。再び温度を40℃に保ち、ゼラチン45.6g、 $1\text{mol/l}$ の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10ml、水167ml、さらに35%フェノキシエタノールを1.66ml添加し、pAgを8.3、pHを6.20に調整した。この乳剤を、最適感度となるようにチオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し55℃で50分間熟成した。この乳剤を乳剤Bとした。

また、チオシアン酸カリウム、塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムの代わりに、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドおよびチオ硫酸ナトリウムで化学増感した乳剤を乳剤Cとした。

色素占有面積を $80\text{\AA}^2$ としたときの乳剤A, B, Cの一層飽和被覆量はそれぞれ $5.4 \times 10^{-4}$ ,  $1.42 \times 10^{-3}\text{mol/mol}$ ,  $1.42 \times 10^{-3}\text{mol/mol Ag}$ であった。

上記のようにして得られた乳剤を50℃に保ちながら、表21に示した色素を添加した。

添加量、及び添加方法は下記の通りである。

試料11、12： $(19) 5.4 \times 10^{-4}\text{mol/mol Ag}$ 添加10分後に

、(18)  $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  添加、さらに10分後に(17)  $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  添加

試料13、14、15、16：(19)  $1.42 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  添加10分後に、(18)  $1.42 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  添加、さらに10分後に(17)  $1.42 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  添加

また、これらの色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8質量部および硫酸ナトリウム3.2質量部をイオン交換水43部に溶解し、色素13質量部を添加し、60℃の条件下でチゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、色素の固体分散物を得た。

色素の吸着量は、(4)の塗布液の液体乳剤を10,000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.05gを25%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mlとメタノールを加えて50mlにした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素及び化合物濃度を定量して求めた。このようにして求めた、色素吸着量と1層飽和被覆量から色素発色団の合計の吸着層数を求めた。

単位面積当たりの光吸収強度の測定は、(4)の塗布液の乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツァイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1μmの円形アパーチャー部であり、粒子の輪郭にアパーチャー部が重ならないように位置を調整して10000cm<sup>-1</sup>

(1000nm)から28000cm<sup>-1</sup>(357nm)までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、1-T(透過率)-R(反射率)を吸収率Aとして吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、-Log(1-A')を波数(cm<sup>-1</sup>)に対して積分した値を1/2にして単位表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は10000cm<sup>-1</sup>から28000cm<sup>-1</sup>までである。この際、光源はタングステンランプを用い

、光源電圧は8 Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2 nm、スリット幅を2.5 nmに設定した。200 粒子について吸収スペクトルおよび光吸収強度を求め、平均値を採用した。

#### (4) 塗布試料の作製

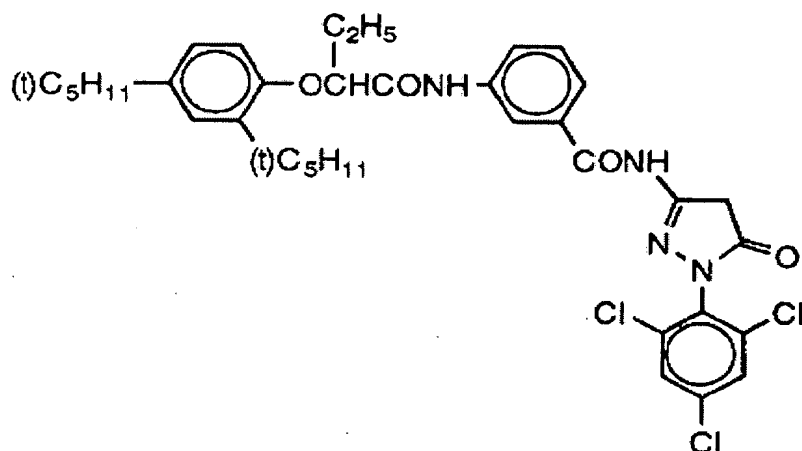
表2 1に示すように、上記で得られた乳剤と乳化物（カプラー、B-1、トリクレジルフォスフェート、及びゼラチン水溶液から調整される乳化物）を混合60 分間後に、下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表2 1に示すような構成で乳剤層および保護層を塗布し、試料を作成した。なお、試料1 2、1 4、1 6には、上記に、残色低減剤（A-1）の分散物を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2$ の量加えた以外は同様に作成した。

（A-1）の分散物は次の方法で分散した。すなわち、水22 ml及び5 %水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3 ml並びに5 %水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5 gとを700 mlのポットミルに入れ、（A-1）を5 gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1 mm）500 mlを添加して、内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5 %ゼラチン水溶液8 gに添加し、ビーズを濾過して除き、（A-1）のゼラチン分散物を得た。微粒子の平均直径は0.45  $\mu\text{m}$ であった。

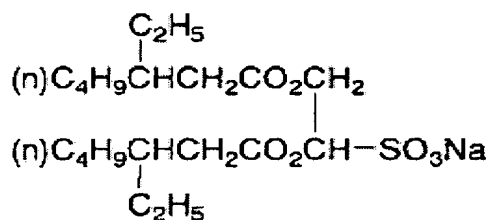
表 21 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

- ・ 乳剤 …… 乳剤 A, B, C (使用色素は表 22 参照)  
(銀  $2.1 \times 10^{-2}$  モル/ $\text{m}^2$ )
- ・ カプラー ( $1.5 \times 10^{-3}$  モル/ $\text{m}^2$ )



・ B-1



(0.47g/ $\text{m}^2$ )

- ・ トリクレシルフォスフェート
- ・ ゼラチン
- ・ (A-1)

(1.10g/ $\text{m}^2$ )

(2.30g/ $\text{m}^2$ )

(2) 保護層

- ・ 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ $\text{m}^2$ )
- ・ ゼラチン (1.80g/ $\text{m}^2$ )

これらの試料に、タングステン電球（色温度 2854 K）を用い、色フィルターとして色素側を励起するためマイナス青露光用の富士ゼラチンフィルター SC-50（富士フイルム（株）製）を用いて 500 nm 以下の光を遮断し、センチメートル用露光（1/100 秒）を与え、下記のカラー現像処理を行った。

処 理 方 法

工程	処理時間	処理温度	補 充 量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38℃	33ml	20リットル
漂 白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水 洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定 着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗（1）	1分05秒	24℃	(2) から(1) へ	10リットル
の向流配管方式				
水洗（2）	1分00秒	24℃	1200ml	10リットル
安 定	1分05秒	38℃	25ml	10リットル
乾 燥	4分20秒	55℃		

補充量は35mm巾1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	10.05	10.05
(漂白液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0

硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.0	5.7
(定着液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170.0ml	200.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.7	6.6
(安定液)	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度 10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	5.8-8.0	5.8-8.0

処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定して、感度を評価した。感度は被り濃度より 0.2 高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、試料 12 の感度は、試料 11 の感度の値を 100 とした相対値で表し、試料 14 の感度は、試料 13 の感度の値を 100 とした相対値で表し、試料 16 の感度は、試料 15 の感度の値を 100 とした相対値で表した。各試料に使用した乳剤と各試料の感度の結果を表 22 に示す。

また、増感色素の処理後の残存着色を評価するために、表 22 の試料を露光せず、上記と同様に処理を行った試料の 480 nm~580 nm の残存着色を評価した結果を表 22 に示した。試料 12 の残存着色は、試料 11 の 480 nm~580 nm の残存着色の吸収面積を 100 とした時の、480 nm~580 nm の残存着色の吸収の面積の相対値で示した。同じく、試料 14 の残存着色は、試料

13の残存着色を100とした時の相対値、試料16の残存着色は、試料15の残存着色を100とした時の相対値で示した。

表 22

試料	乳剤	(A-1)の有無	感度	残色	備考
11	A	無	100(基準)	100(基準)	比較
12	//	有	99	65	本発明
13	B	無	100(基準)	100(基準)	比較
14	//	有	100	49	本発明
15	C	無	100(基準)	100(基準)	比較
16	//	有	101	45	本発明

表22より、本発明の試料は比較の試料と同等の感度を示し、残色が顕著に改良されていることが分かる。

なお、色素の吸着層数は試料11、12、13、14、15、16の順に、各々、2.45、2.44、2.45、2.45、2.45、2.46とほぼ同じであった。また、試料15と16について、液体乳剤の光吸収強度を測定したところ、比較試料15の光吸収強度＝213に対して、本発明の試料16の光吸収強度＝214とほぼ同じであった。

また、乳剤A、B、Cの比較から、本発明は平板粒子で、さらに優れた残色低減効果を示すこと、またセレン増感した乳剤で特に優れた性能を示すことが分かる。なお、乳剤Bと同様な方法で、銀電位を調整することによって、種々のアスペクト比の平板粒子を作成して、同様に評価したところ、アスペクト比は2以上、さらに8以上で特に優れた性能を示すことが分かった。

#### 実施例7

実施例6の試料15を、実施例6の処理液のうち、定着液の母液に(A-10)を0.02g、補充液に(A-10)を0.025g添加した以外、同様にして処理した。得られた試料15Aの感度は、試料15の感度100(基準)に対して、100と同等であった。また、試料15Aの残色は、試料15の残色100(基準)に対して、88と良化していた。

#### 実施例8



実施例6と同様の比較を、特開平11-305369の実施例1のカラーネガ感材の系、特開平7-92601号、同11-160828号の実施例1のカラー反転感材の系、特開平6-347944号の実施例1のカラーペーパー感材の系、特開2000-284442号の実施例1のインスタント感材の系、特開平8-292512号の実施例1の印刷感材の系、特開平8-122954号の実施例1のXレイ感材の系、特開2000-122206号の実施例5、特開2001-281785（特願2000-89436）号の実施例1、及び特開平6-130607の実施例1の熱現像感材の系で評価して行った。その結果、実施例6と同様の効果を示した。

本発明をその実施態様と共に説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

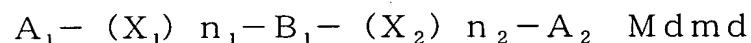
本願は、2002年11月6日に日本国で特許出願された特願2002-323127、及び2003年3月11日に日本国で特許出願された特願2003-65565に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲：

1. 芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

2. 下記一般式(I)で表わされる化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



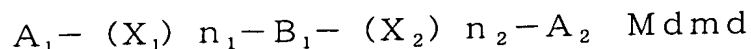
(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ はそれぞれ0又は1を表わす。 $M d$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $m d$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

3. 前記の一般式(I)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ が置換又は無置換のナフチル基であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

4. 前記の一般式(I)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ がカルボキシ基を少なくとも1つ有するナフチル基であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

5. 前記の残色低減剤が下記一般式(I)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



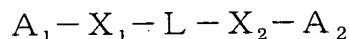
(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $B_1$ は $\pi$ 電子を有する原子群を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ は連結基を表す。 $n_1$ 、及び $n_2$ はそれぞれ0又は1を表わす。 $Md$ は電荷均衡対イオンを表わし、 $md$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わす。)

6. 前記の一般式(I)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ が置換又は無置換のナフチル基であることを特徴とする請求項5記載のハロゲン化銀写真感光材料。

7. 前記の一般式(I)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ がカルボキシ基を少なくとも1つ有するナフチル基であることを特徴とする請求項5記載のハロゲン化銀写真感光材料。

8. 前記の残色低減剤が下記一般式(IV)で表わされる化合物である請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(IV)



(式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、それぞれ芳香族環基又は芳香族性複素環基を表し、 $L$ は $\pi$ 電子を有する化合物群から誘導される2価基を表し、 $X_1$ 及び $X_2$ はそれぞれ2価の連結基を表す。)

9. 前記の一般式(IV)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ が置換又は無置換のナフチル基であることを特徴とする請求項8記載のハロゲン化銀写真感光材料。

10. 前記の一般式(IV)で表わされる化合物において、 $A_1$ 及び $A_2$ がカ

ルボキシ基を少なくとも1つ有するナフチル基であることを特徴とする請求項8記載のハロゲン化銀写真感光材料。

11. 前記のハロゲン化銀写真感光材料が含有する少なくとも1種のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

12. 前記のハロゲン化銀写真感光材料が含有する少なくとも1種のハロゲン化銀乳剤が、ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

13. ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀写真感光材料を処理するにあたり、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤の少なくとも1種と接触させる工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

14. ハロゲン化銀粒子表面上に色素発色団が多層吸着しているハロゲン化銀写真感光材料を処理するにあたり、芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に1個以上有する残色低減剤の少なくとも1種と接触させる工程を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

## 開示の要約

芳香族環又は芳香族性複素環を分子中に 1 個以上有する残色低減剤を少なくとも 1 種含有するハロゲン化銀写真感光材料、その処理方法、及び画像形成方法。